

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO EN SITIOS CRÍTICOS DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY Y SU RELACIÓN CON LA EXPOSICIÓN DE POBLACIÓN INFANTIL

POR

M.C. OLIVIA LÓPEZ AYALA

**Como requisito para obtener el Grado de DOCTOR EN CIENCIAS con
Orientación en Química Analítica Ambiental**

Marzo, 2021

**EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS EN MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO EN SITIOS CRÍTICOS
DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY Y SU RELACIÓN CON LA
EXPOSICIÓN DE POBLACIÓN INFANTIL**

Aprobación de la tesis

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Presidente del jurado

Dr. José Martín Rosas Castor
Secretario del jurado

Dr. Omar González Santiago
Primer vocal del jurado

Dra. Lucy Teresa González Hernández
Segundo vocal del jurado

Dr. Benjamín Limón Rodríguez
Tercer vocal del jurado

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado
Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

**EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS EN MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO EN SITIOS CRÍTICOS
DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY Y SU RELACIÓN CON LA
EXPOSICIÓN DE POBLACIÓN INFANTIL**

Revisión de la Tesis:

Dra. Lucía Guadalupe Cantú Cárdenas
Co-Director de Tesis

Dr. Octavio Gaspar Ramírez
Co-Director de Tesis

Dr. José Martín Rosas Castor

Dr. Antonio López Reyes

Dr. Omar González Santiago

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico para la realización de esta investigación. Beca No. 327958.

A la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), por darme la oportunidad de realizar mi grado de Doctor en Ciencias en sus instalaciones.

Al Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco (CIATEJ), Unidad Nuevo León, por permitirme el uso de sus equipos para la realización del presente proyecto.

Al Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA), especialmente a la M.C. Armandina Valdez y al Ing. Jaime de la Garza por facilitarnos el uso de las instalaciones de las estaciones de monitoreo para colocar los muestreadores. Así mismo a los Dr. Benjamín Limón Rodríguez y Ulrico Chuken López por facilitarme los muestreadores de alto volumen.

A las escuelas primarias: Esc. Prim. Profesor Esparza Velázquez, Esc. Prim. Ruperto Martínez, Esc. Prim. General Francisco Villa, Esc. Prim. Beatriz Velazco y a la Esc. Prim. Apolinar Núñez De León por facilitar sus instalaciones para llevar a cabo el muestreo biológico.

Quiero expresar mi agradecimiento a los Doctores: Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa director de tesis; Dr. Octavio Gaspar Ramírez y la Dra. Lucia Guadalupe Cantú Cárdenas como Co-Directores de tesis.

A los doctores, Dr. Omar González Santiago, Dr. José Martín Rosas Castor y el Dr. Antonio López Reyes por formar parte del Comité tutorial de Tesis, por sus valiosas sugerencias e interés en la revisión del presente trabajo.

A mis amigos y compañeros que apoyaron en la realización del proyecto: Víctor, Mercedes, Jorge.

A los Doctores de otras Instituciones: Dra. María Eugenia Gonsebatt, Dra. Catalina Ochoa y a la Dra. Lucy Teresa González.

DEDICATORIA

Primeramente, a **Dios** por guiarme para continuar con mis estudios y darme fuerzas en los momentos difíciles.

A mis padres **Jacinto López De La Cruz, María Ayala Cortez**, a mis hermanos **y** a mi esposo **Marco David Cruz Rodríguez** por su apoyo incondicional, por su cariño y amor.

RESUMEN

Nombre: M.C. Olivia López Ayala
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de Graduación: Marzo, 2021

EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO EN SITIOS CRÍTICOS DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY Y SU RELACIÓN CON LA EXPOSICIÓN DE POBLACIÓN INFANTIL.

Número de páginas: 57

Candidato para el grado de Doctor en
Ciencias con Orientación en Química
Analítica Ambiental

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y método de estudio: Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), son el producto de la combustión incompleta del carbón, petróleo, gasolina, entre otras sustancias orgánicas. Debido a que algunos HAPs son cancerígenos, es importante conocer el nivel de exposición por parte de la población humana. Puesto que los HAPs viajan en el aire adheridos a Partículas Suspendidas Totales (PSTs), en este estudio se cuantificaron los HAPs en diferentes sitios del área metropolitana de Monterrey (AMM), además se evaluó el nivel de exposición a HAPs en niños a través de la determinación de 1-Hidroxipireno (1-OHP) en orina. El muestreo de PSTs se llevó a cabo en cuatro sitios del AMM y en uno de una zona rural, y se realizó en dos épocas del año (invierno y primavera). Para la determinación de los HAPs en el material particulado se utilizó GC-MS, mientras que las muestras de orina se analizaron por HPLC-FLUORESCENCIA, así mismo se utilizaron las técnicas de SEM/EDS y XPS para caracterizar las PSTs en su morfología y su especiación química superficial, respectivamente.

Conclusiones y contribuciones: Se cuantificaron en total 13 HAPs, siendo el benzo[e]pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno y el benzo[a]antraceno los más abundantes, los cuales fueron adjudicados a las emisiones generadas por el tráfico vehicular y a la actividad industrial en las zonas urbanas. En la estación ubicada en Santa Catarina se presentaron las más altas concentraciones de los HAPs en los dos períodos de muestreo. La suma total de la concentración de HAPs fue más alta en las muestras de invierno que en las de primavera, teniendo un rango de 32 a 116 y 0.9 a 5.9 ng/m³ respectivamente. El análisis superficial por XPS realizado al material particulado reveló que los HAPs fueron los principales contribuyentes a la señal del C_{1s}, mientras que la especiación de la señal del N_{1s} evidenció la presencia predominante de compuestos orgánicos, siendo los nitro-HAPs uno de los posibles contribuyentes. Mediante la técnica SEM/EDS se logró identificar dos tipos de morfologías para las partículas ricas en carbono, unas esféricas/esferoidales y otras con morfologías irregulares. Los experimentos con material biológico arrojaron que el 93.53% de la población infantil evaluada en el AMM posee niveles de excreción de 1-OHP inferiores a 0.24 μmol 1-OHP/mol de creatinina.

Asesor: Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa

Candidata a Doctor: Olivia López Ayala

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	i
TABLA DE CONTENIDOS	ii
ÍNDICE DE TABLAS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii, iv
ABREVICIONES Y SÍMBOLOS	v, vi
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	8
CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	13
CAPÍTULO 4. LOCALIZACIÓN, MATERIALES Y MÉTODOS	14
4.5.- ESTUDIO EN CAMPO: MUESTREO AMBIENTAL	17
4.6.- ESTUDIO EN CAMPO: MUESTREO POBLACIONAL	21
4.6.2.1.- <i>Preparación de curvas de calibración</i>	23
4.6.2.2.- <i>Preparación de las muestras</i>	23
4.6.2.3.- <i>Extracción en fase sólida</i>	24
4.6.2.4.- <i>Método analítico</i>	24
4.7.- <i>Análisis Estadístico</i>	25
CAPÍTULO 5. RESULTADOS	26
5.1.- SELECCIÓN DE SITIOS DE MUESTREO.....	26
5.2.- CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS SUSPENDIDAS TOTALES EN AIRE AMBIENTE DEL AMM.....	27
5.3.- PARÁMETROS DE CALIDAD PARA LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	29
5.4.- ENSAYOS DE SEPARACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	30
5.5.- DETERMINACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN PARTÍCULAS SUSPENDIDAS TOTALES EN AIRE AMBIENTE DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY	32
5.6.- CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE PARTÍCULAS SUSPENDIDAS TOTALES	35
5.7.- POSIBLES FUENTES DE EMISIÓN DE LOS HAPs	38
5.8.- PARÁMETROS DE CALIDAD PARA LA CUANTIFICACIÓN DE 1-HIDROXIPIRENO.....	40
5.9.- DETERMINACIÓN DE 1-HIDROXIPIRENO EN MUESTRAS DE ORINA	40
CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	43
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.....	50
CAPÍTULO 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Distribución de los principales Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y características físico-químicas (Phalen and Phalen., 2013).....	5
Tabla 2.- Reactivos utilizados.....	15
Tabla 3.- Equipos empleados en el desarrollo del proyecto.....	15
Tabla 4.- Condiciones climatológicas en los sitios de estudio durante el muestreo.....	17
Tabla 5.- Condiciones cromatográficas.	24
Tabla 6.- Nombre de las escuelas primarias y ubicación de acuerdo a la cercanía con de los sitios de muestreo ambiental (estaciones de monitoreo del SIMA).....	27
Tabla 7.- Concentraciones de PST en el AMM en invierno y primavera ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	28
Tabla 8.- Porcentaje de recuperación, repetitividad y reproducibilidad, límites de detección (LD, ng/mL) y de cuantificación (LC, ng/mL), concentración en la solución y coeficiente de determinación (R^2).....	29
Tabla 9.- Tiempo de retención, iones cualificadores y cuantificadores correspondientes de cada compuesto.	31
Tabla 10.- Concentración de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el Área Metropolitana de Monterrey (ng/m^3).	34
Tabla 11.- % Atómico, composición elemental de la superficie de PST en los diferentes sitios de muestreo	35
Tabla 12.- Porcentaje del promedio del área de la contribución de especies en la señal C1s....	37
Tabla 13.- Porcentaje de promedio de la contribución de especies de las señales S2p y N1s...	38
Tabla 14.- Posibles fuentes de emisión de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	39
Tabla 15.- Características generales de la población de estudio ($n=170$).	40
Tabla 16.- Niveles urinarios de 1-OHP en la población de estudio y asociación con HAPs en el AMM.	41
Tabla 17.- Niveles urinarios de 1-OHP en la población de estudio y asociación con HAPs en el AMM (invierno – primavera).....	42
Tabla 18.- Porcentaje de niños expuestos a Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el Área Metropolitana de Monterrey ($n=122$).....	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Estructura molecular de los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos de mayor interés ambiental, (Ravindra et al., 2008).....	4
Figura 2.- Metabolismo de activación de benzo[a]pireno (Moorthy et al., 2015).....	7
Figura 3.- Esquema de la metodología general del presente proyecto	16
Figura 4.- Cromatógrafo de Gases Masas 7890A.....	19
Figura 5.- Mapa del Área Metropolitana de Monterrey y localización de los sitios de estudio. Imagen modificada de INEGI.....	26

Figura 6.- Concentraciones de PST en el AMM en invierno y primavera ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	28
Figura 7.- 1) Naftaleno, 2) Acenaftileno, 3) Fluoreno, 4) Antraceno, 5) Fenantreno, 6) Fluoranteno, 7) Pireno, 8) Benzo[a]antraceno, 9) Criseno, 10) Benzo[b]fluoranteno, 11) Benzo[k]fluoranteno, 12) Benzo[a]pireno, 13 Benzo[e]pireno, 14) Indeno[1,2,3-cd]pireno, 15) Dibenzo[a,h]antraceno y 16) Benzo[a]pireno-d12.....	30
Figura 8.- Deconvolución de espectros de alta resolución en la región de las señales (A) C1s (B) N1s y (C) S2p. Micrografías de partículas ricas en carbono con diversas morfologías. Forma esférica con superficie lisa (D) y forma regular (E).	36
Figura 1.- Estructura molecular de los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos de mayor interés ambiental, (Ravindra <i>et al.</i> , 2008).....	4
Figura 2.- Metabolismo de activación de benzo[a]pireno (Moorthy et al., 2015).....	7
Figura 3.- Esquema de la metodología general del presente proyecto	16
Figura 4.- Cromatógrafo de Gases Masas 7890A.....	19
Figura 5.- Mapa del Área Metropolitana de Monterrey y localización de los sitios de estudio. Imagen modificada de INEGI.....	26
Figura 6.- Concentraciones de PST en el AMM en invierno y primavera ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	28
Figura 7.- 1) Naftaleno, 2) Acenaftileno, 3) Fluoreno, 4) Antraceno, 5) Fenantreno, 6) Fluoranteno, 7) Pireno, 8) Benzo[a]antraceno, 9) Criseno, 10) Benzo[b]fluoranteno, 11) Benzo[k]fluoranteno, 12) Benzo[a]pireno, 13 Benzo[e]pireno, 14) Indeno[1,2,3-cd]pireno, 15) Dibenzo[a,h]antraceno y 16) Benzo[a]pireno-d12.....	30
Figura 8.- Deconvolución de espectros de alta resolución en la región de las señales (A) C1s (B) N1s y (C) S2p. Micrografías de partículas ricas en carbono con diversas morfologías. Forma esférica con superficie lisa (D) y forma regular (E).	36

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1.- Introducción

La contaminación de atmosférica representa un riesgo para la salud, debido a ello es de suma importancia la aplicación de medidas encaminadas a reducir o evitar la emisión de contaminantes a la atmósfera, contribuirá a una reducción de la morbilidad, es decir cuanto más bajo sean los niveles de contaminación del aire, mejores serán los indicadores de salud de la población.

La Organización Mundial de la Salud (OMS), menciona que la contaminación ambiental tiene un gran impacto en la mortalidad infantil, estima que más de la mitad de las defunciones de niños menores de 5 años son debidas a infecciones agudas en las vías respiratorias (ALRI) y esto es debido a la cantidad de partículas inhaladas, por otra parte menciona las enfermedades de mayor registro ocasionadas por la contaminación ambiental, entre ellas se encuentra el cáncer de pulmón con un 36%, la enfermedad pulmonar obstructiva crónica (COPD) con un 35%, accidentes cerebrovasculares con un 34% y las cardiopatías isquémicas con un 27%. (WHO, 2018, 2012).

La OMS y el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) mencionan que una de áreas más importantes para combatir la mortalidad a nivel mundial es atacando la contaminación ambiental (WHO, 2018), (PNUMA, 2010).

Entre los contaminantes atmosféricos se encuentra el material particulado (MP), que engloba compuestos que varían ampliamente, tanto en su concentración, como en sus características físico-químicas, en su origen y las vías de formación y, por lo tanto, en sus efectos sobre la salud humana y ambiental. Las partículas se dividen en tres clasificaciones las de diámetro aerodinámico igual o inferior a $10\text{ }\mu\text{m}$ (PM_{10}) que son capaces de llegar a la garganta, las que tienen diámetro aerodinámico igual o inferior a $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) que pueden llegar a los pulmones y finalmente las partículas que se clasifican como las ultrafinas, tienen un diámetro igual o inferior a $0.1\text{ }\mu\text{m}$ estas son capaces de alcanzar los alveolos pulmonares y de ahí pasar a la sangre (Englert, 2004).

Las partículas gruesas, por lo general, son emitidas directamente a la atmósfera desde su fuente de origen (partículas primarias); mientras que las finas y ultrafinas, se forman principalmente por reacciones químicas y fotoquímicas en la atmósfera a partir de gases precursores y radiación UV-Vis (partículas secundarias) (Pope III *et al.*, 2002).

Las partículas primarias son emitidas a la atmósfera por diferentes fuentes que pueden ser de origen natural como cuando existen erupciones volcánicas, incendios o el viento o también son emitidas por fuentes antropogénicas como por ejemplo en los procesos industriales o en las emisiones vehiculares (Phalen and Phalen., 2013).

El Área Metropolitana de Monterrey (AMM), actualmente cuenta con más de 2 millones de vehículos (INEGI, 2017) y, está considerada como una zona altamente industrializada con más de 200 grupos industriales, además de miles de medianas y pequeñas industrias. En el Informe Nacional de la Calidad del Aire de 2016, publicado por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), se reportó que en todas las estaciones de monitoreo del AMM se rebasaron las concentraciones, tanto del límite normado de 24 horas, como el anual de PM_{10} , de $251 \mu g/m^3$ y $75 \mu g/m^3$ respectivamente (INECC, 2017). Entre los contaminantes asociados a las Partículas Suspendidas Totales (PSTs) se encuentran los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), que pueden encontrarse en fase gaseosa o adsorbidos en las partículas de acuerdo a su presión de vapor y a su peso molecular (Ravindra *et al.*, 2008).

De acuerdo a un estudio realizado por el Instituto de Aire Limpio (CAI, por sus siglas en inglés), los casos frecuentes de infecciones respiratorias agudas, asma y conjuntivitis, que en 2007 alcanzaron un total de 1,316,533 en el AMM, están relacionados con la mala calidad del aire de esta zona urbana (CAI, 2012).

Por lo anterior es de gran interés realizar un estudio sobre la presencia de HAPs en Material Particulado Suspendido de zonas críticas del AMM y relacionar su concentración con los niveles de 1-Hidroxipireno (1-OHP) en muestras biológicas de humanos expuestos, dado que este metabolito es frecuentemente utilizado como biomarcador de exposición de humanos a los HAPs.

1.2.- Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos como contaminantes atmosféricos

Los HAPs, son un grupo de más de cien sustancias químicas diferentes constituidas por dos o más anillos aromáticos condensados que pueden estar en forma recta, angulados o en racimos, con origen fundamentalmente antrópico (ATSDR, 1996). Comúnmente las partículas de menor peso molecular se encuentran en mayor concentración en la fase gaseosa del aerosol, y las partículas de mayor peso molecular se encuentran adsorbidas en las partículas (Phalen and Phalen., 2013).

Debido al potencial mutagénico y carcinogénico de algunos compuestos de este grupo, la US-EPA enumera a 16 HAPs como contaminantes prioritarios, como se muestra en la Figura 1 (Ravindra *et al.*, 2008). Por otro lado, la Agencia Internacional para Investigación sobre el cáncer (IARC) ha realizado ensayos en 60 compuestos de la familia de los HAPs, y se ha encontrado que doce se encuentran en la clasificación de probables (Grupo 2A) y posibles (Grupo 2B) cancerígenos para el ser humano (IARC, 2010).

Como puede apreciarse en la Tabla 1, los HAPs tienen una estructura de dos o más anillos bencénicos las cuales están acomodadas de manera lineal o no lineal, cabe mencionar que la estabilidad disminuye a medida que se incrementa el número de anillos, ya que aumenta el carácter oleofílico (ATSDR, 1996).

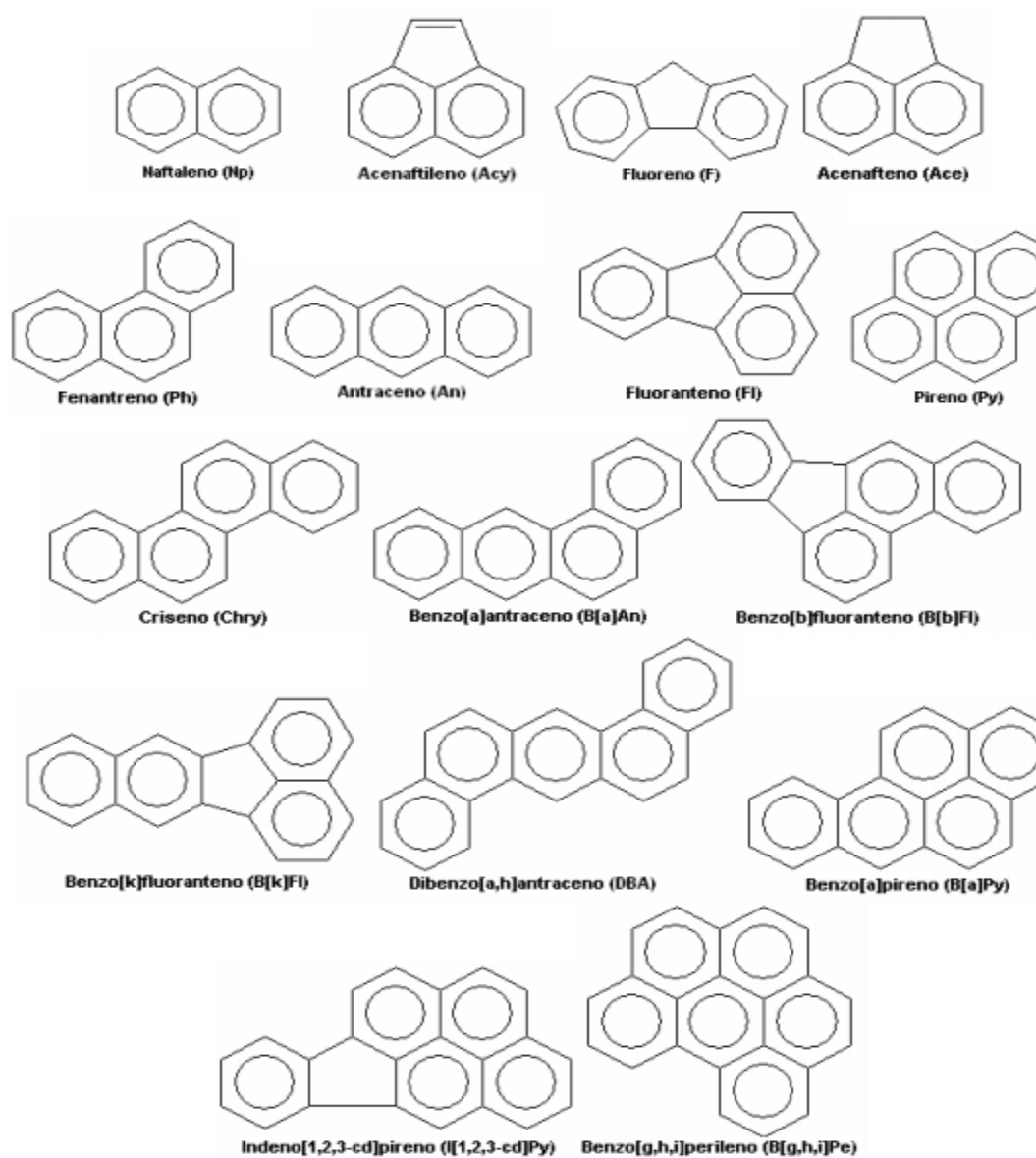


Figura 1.- Estructura molecular de los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos de mayor interés ambiental, (Ravindra *et al.*, 2008).

Tabla 1.- Distribución de los principales Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y características físico-químicas (Phalen and Phalen., 2013).

HAPs	Distribución	No. Anillos bencénicos	Peso molecular (Da)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Presión de vapor a 25°C (MM Hg)
Acenafteno	Fase gas	2	154.2	96	279	ND
Acenaftileno	Fase gas	2	152.2	92	265	10.3×10^{-4}
Antraceno	Fase gas/partícula	3	178.2	218	342	2.4×10^{-4}
Fenantreno	Fase gas/partícula	3	178.2	101	340	6.8×10^{-4}
Pireno	Fase gas/partícula	4	202.1	150	404	6.9×10^{-7}
Benzo[a]antraceno	Fase partícula	4	228.3	159	435	1.1×10^{-7}
Criseno	Fase partícula	4	228.3	256	448	ND
Benzo[b]fluoranteno	Fase partícula	4(5)	252.3	168	ND	ND
Benzo[k]fluoranteno	Fase partícula	4(5)	252.3	217	480	ND
Benzo[a]pireno	Fase partícula	5	252.3	179	495	5.5×10^{-9}
Dibenzo[a,h]antraceno	Fase partícula	5	278.3	267	524	ND
Benzo[g,h,i]perileno	Fase partícula	6	300.3	278	ND	1.0×10^{-10}

ND: No determinado

1.3.- Mecanismo de toxicidad de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Hasta la fecha se consideran los siguientes mecanismos de toxicidad de los HAPs:

- Conversión metabólica a intermediarios reactivos en el ácido desoxirribonucleico (ADN), ácido ribonucleico (ARN) y proteínas, por lo cual los metabolitos reactivos pueden reaccionar con otras células blancas e interferir con la transcripción, replicación del DNA y la síntesis de proteínas. (Boström *et al.*, 2002).
- Alta afinidad al receptor de grupos arilo citosólico (receptor Ah), y la subsecuente sobre-regulación transcripcional de los genes involucrados en la biotransformación, crecimiento y diferenciación. (Boström *et al.*, 2002).

1.4.- Biotransformación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en humanos

Es importante mencionar que todos los HAPs son considerados sospechosos de ser carcinogénicos, independientemente de su concentración en el ambiente (Perera *et al.*, 2009). En algunos casos, esta actividad carcinogénica es particularmente elevada, específicamente para el benzo[a]pireno en humanos (Misaki *et al.*, 2007).

Los HAPs son absorbidos por las vías de exposición posteriormente son atravesados en las membranas celulares y su metabolismo se lleva a cabo principalmente en el hígado y pulmones mediante la activación enzimática de las isoenzimas CYP1A1 y CYP1B1 del Citocromo P-450, responsables de las activaciones metabólicas de los HAPs para la formación de derivados epóxidos (Xue and Warshawsky, 2005), (ATSDR, 1996; Misaki *et al.*, 2007).

Los metabolitos que se encuentran en las heces y orina son conocidos como biomarcadores de exposición, estos son indicadores para conocer la concentración aproximada de los HAPs de una exposición reciente en los individuo (Jongeneelen, 2014, 2001; Kuusimäki *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2005).

En la Figura 2 se muestra la ruta metabólica para el benzo[a]pireno.

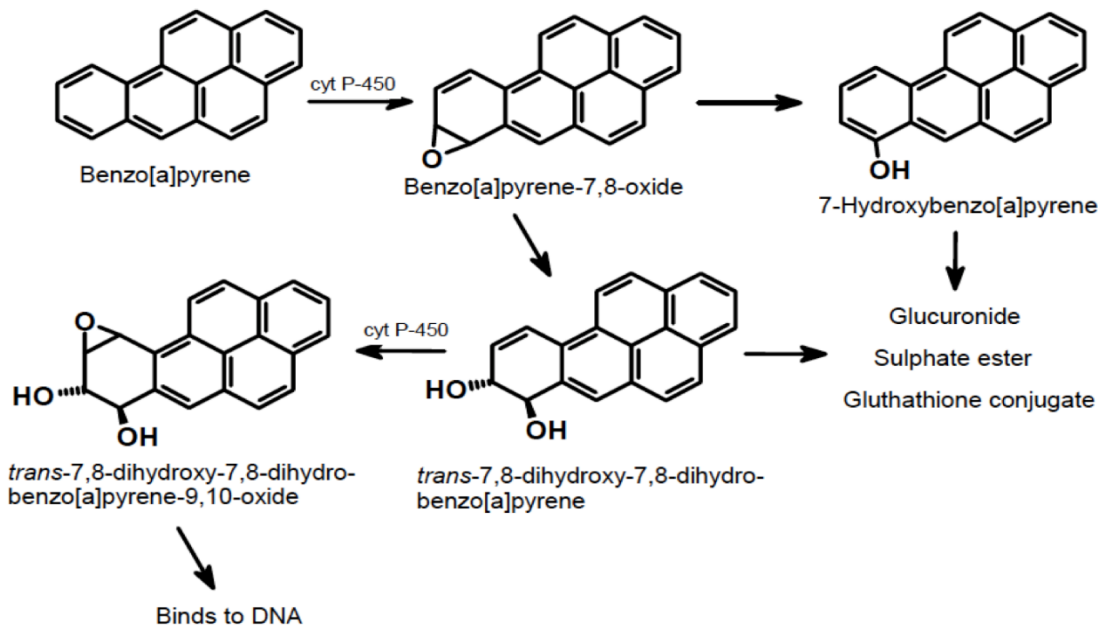


Figura 2.- Metabolismo de activación de benzo[a]pireno (Moorthy *et al.*, 2015).

1.5.- 1-Hidroxipireno como biomarcador de exposición a HAPs

El tiempo de vida media de los metabolitos de los HAPs es de 18 h con un rango de 6-35 h desde su incorporación al ser metabolizado y excretado como (1-OHP) en orina, cabe mencionar que después de su colecta en muestras biológicas, es estable a -18 °C durante 1 año. El metabolito 1-OHP es considerado como un biomarcador de exposición indirecto a la mezcla de HAPs (Jongeneelen, 2001; Kuusimäki *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2005).

Capítulo 2. ANTECEDENTES

2.1 Monitoreo ambiental

Se han realizado gran cantidad de estudios de los HAPs en diferentes escenarios tanto en zonas industriales como en zonas urbanas y rurales, cabe destacar que en todas ellas se han encontrado la presencia de estos compuestos.

En un estudio realizado en zonas rural y urbano de la región de Beijing–Tianjin, al norte de China (Wang *et al.*, 2011), se determinó la influencia de las emisiones en el patrón de distribución espacial de las concentraciones de HAPs en aire en fase gaseosa y fase particulada en las cuatro estaciones del año (primavera, verano, otoño e invierno) de 2007 a 2008. En ese estudio se reportó una concentración media anual de 222 ng/m³ para los HAPs gaseosos, 114 ng/m³ para los HAPs en partículas y 349 ng/m³ para el total de los HAPs (suma de gases y partículas). Las concentraciones totales de HAPs fueron significativamente más bajas en verano en comparación con las demás estaciones del año, de manera similar las concentraciones de HAPs en primavera fueron significativamente más bajas en comparación con otoño e invierno, mientras que entre otoño e invierno no hubo una diferencia significativa.

Investigadores de diferentes países se han interesado en el tema de los HAPs como es el caso de Albuquerque *et al.* (2016), quienes cuantificaron 17 HAPs en PM₁₀, en un sitio urbano de Portugal, obteniendo una concentración promedio total de 30.5 ng/m³ (rango 8.0-89.0). Aunado a ello, encontraron diferencias significativas en las variaciones estacionales, las concentraciones en cada estación fueron las siguientes: 102 ng/m³ en invierno, 49 ng/m³ en otoño, 31 ng/m³ en primavera y 24 ng/m³ en verano. Lo observado en los radios diagnóstico indicó que las fuentes principales fueron la quema de leña, carbón y diésel. En ese mismo año Cazier *et al.* (2016) analizaron HAPs en PM_{2.5-0.3} en muestras de sitios rurales, urbanos y con actividad industrial, además de la variación estacional, observando que las concentraciones de los HAPs eran más elevadas en otoño-invierno que en primavera-verano. Respecto a las concentraciones de los HAPs, estas resultaron más elevadas en el sitio industrial siguiendo el sitio urbano y finalmente

el sitio rural, destacándose como los más abundantes: benzo[b]fluoranteno e indeno[1,2,3-cd]pireno en primavera-verano, criseno y benzo[b]fluoranteno en otoño-invierno. Las fuentes fósiles fueron responsables de las emisiones de los HAPs particularmente en primavera-verano.

En la Ciudad de México, Mugica *et al.* (2010) cuantificaron 12 HAPs en la fase particulada de PM₁₀, siendo el Naftaleno el HAP dominante en tres épocas del año. Las concentraciones de los HAPs presentaron significancia en la variación estacional obteniendo los siguientes valores: época seca cálida fue: 1.99 ng/m³, época con lluvia: 2.76 ng/m³ y época seca fría: 10.48 ng/m³.

En 2015, Saldarriaga-Noreña *et al.* (2015), realizaron un muestreo de PM_{2.5} en la Ciudad de Cuernavaca, Morelos; en donde se cuantificaron 15 HAPs. La concentración media del total de los HAPs fue de 24.0 ng/m³, siendo los HAPs de alto peso molecular los más abundantes. De igual manera, determinaron el radio diagnóstico y se observó que las principales fuentes de emisión de los HAPs son la quema de carbón y las emisiones vehiculares. En el mismo año, Mugica-Alvarez *et al.* (2015), realizaron muestreos de PM₁₀ y PM_{2.5} para la cuantificación de los HAPs en los estados de Chiapas y Morelos durante las temporadas de cosecha y no-cosecha de caña de azúcar, observando diferencias significativas en las dos temporadas. Las mayores concentraciones fueron registradas en las temporadas de cosecha, siendo el doble durante la cosecha en Chiapas y 3 a 4 veces mayores en Morelos. Los HAPs más abundantes fueron I[1,2,3-cd]P, B[b]F y B[a]P.

En el AMM se han realizado tres estudios sobre la determinación de HAPs en PM_{2.5}, el primero de ellos por González Santiago (2009), en la cual se determinó la presencia de HAPs en partículas PM_{2.5} en las zonas de Santa Catarina y Centro. Las muestras fueron analizadas por cromatografía de líquidos de alta resolución con detección de Fluorescencia (HPLC/FLU). Los resultados señalaron que de los 16 HAPs analizados sólo seis se encontraron presentes en las muestras: benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]Fluoranteno, benzo[k]Fluoranteno, benzo[a]Pireno, benzo[ghi]Perileno. La concentración total de la suma de los seis HAPs cuantificados en las PM_{2.5} varió entre 0.05 y 9.14 ng/m³. En la zona Centro, el promedio fue de 1.30 ng/m³ con un rango de

0.05–6.93 ng/m³, mientras que en Santa Catarina fue de 1.70 ng/m³ con un rango de 0.07–9.14 ng/m³.

En el segundo estudio realizado por González Cárdenas (2014), nuevamente en las zonas Centro y Santa Catarina en el AMM, se cuantificaron HAPs en partículas PM_{2.5} durante el período de noviembre del 2011 a diciembre del 2012. Los análisis químicos se realizaron por HPLC/FLU logrando determinar 12 HAPs: fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[ah]antraceno, benzo[ghi]perileno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[ae]pireno). Las concentraciones promedio de HAPs totales expresados como equivalentes de benzo[a]pireno, fueron de 3.31 y 2.61 ng/m³ para la zona Centro y Santa Catarina, respectivamente.

Finalmente, el tercer estudio, reportado por Montaña *et al.* (2017), realizado en Cadereyta Jiménez, se lograron cuantificar 12 HAPs en PM_{2.5}, donde la concentración mensual fue de un rango entre 0.50 y 2.04 ng/m³ y, la concentración promedio anual fue de 1.08 ng/m³. En este estudio se observó diferencia significativa entre los períodos estacionales de invierno y verano-primavera. Los HAPs más abundantes fueron: indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[b]fluoranteno y benzo[g,h,i]perileno. La quema de gasolina y diesel así como las emisiones asociadas a industrias, fueron las fuentes más importantes.

2.2.- Monitoreo en población humana

El monitoreo biológico en humanos está tomando importancia en estudios de salud. En Alemania (Wilhelm *et al.*, 2008), llevaron a cabo estudios en niños de edad entre 3-17 años, en donde encontraron una concentración media de 1-OHP de 0.14 µg/g de creatinina.

Investigadores de otros países han realizado estudios en población infantil, como es el caso de Chen *et al.* (2015), quienes determinaron la concentración de 1-OHP en población de 11-15 años, en tres diferentes épocas del año, encontrando valores de 0.30 µmol/mol de creatinina en época fría, 0.14 µmol/mol de creatinina en época de temperatura moderada y 0.21 µmol/mol de creatinina en época caliente.

En México, Sánchez *et al.* (2012), determinaron 1-OHP en orina de población infantil de 6-10 años, 45% varones y 55% mujeres, de los cuales más del 30% presentaron sobrepeso y el 11% bajo peso. El valor medio de 1-OHP urinario fue de 0.37 $\mu\text{mol/mol}$ de creatinina, sin embargo, se mencionó que la concentración de 1-OHP fue significativamente afectada por la ubicación de la escuela considerando que los niños que asistían a las escuelas cercanas al complejo petroquímico presentaron las concentraciones más elevadas de 1-OHP.

Otro grupo de investigadores realizó un estudio en población infantil de 6-12 años, en seis diferentes sitios de los Estados de Chiapas y San Luis Potosí, en donde obtuvieron un rango de concentración de 1-OHP de 0.11 a 4.82 $\mu\text{mol/mol}$ de creatinina, siendo el Estado de Chiapas donde se registraron las mayores concentraciones de 1-OHP (Martínez *et al.*, 2012). El mismo grupo de trabajo realizó otro estudio en 2014 en población infantil en los Estados de Chiapas, Oaxaca y Quintana Roo, encontrando las siguientes concentraciones: 3.5, 4.5 y 4.4 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, no encontrándose diferencias significativas entre sitios.

En Nuevo León, Montañó *et al.* (2017), realizaron un estudio para cuantificar 1-OHP en población infantil de 8-10 años, 41% niñas y 59% niños, que viven en un sitio petroquímico, encontrando un rango de concentración de 0.037-0.78 $\mu\text{mol/mol}$ de creatinina. La concentración media por estación de año fue de 0.15 $\mu\text{mol/mol}$ de creatinina en verano y 0.13 $\mu\text{mol/mol}$ de creatinina en invierno.

2.3.- Justificación

En el AMM sólo se ha realizado un estudio en población infantil, considerando un único sitio. El presente trabajo se enfocó en la determinación de 1-OHP específicamente en población infantil debido a que es una población vulnerable, además se pueden eliminar algunos factores como son el consumo de tabaco y la exposición laboral, además que en condiciones normales es una población con mayor tasa de ventilación pulmonar. Los sitios de muestreos fueron mayores al trabajo anterior, ya que se incluyeron sitios con las siguientes características: alto tráfico vehicular, con actividades industriales, actividad petroquímica y sitio rural. Los HAPs y sus derivados están asociados al aumento en la incidencia de diversas enfermedades donde se destaca el cáncer en humanos. Por lo

cual es necesario determinar el panorama de contaminación por HAPs en material particulado en el Área Metropolitana de Monterrey y el monitoreo biológico que indique el grado de exposición a estos compuestos para establecer recomendaciones para el control de dichos contaminantes.

2.4.- Aportación científica

Entre las aportaciones de la presente investigación se puede mencionar la medición de HAPs en zonas críticas del AMM, lo cual es de gran importancia que sea comunicado al sector gubernamental (Secretaría de Salud a nivel Estatal y SEMARNAT a nivel nacional) a través informes escritos y presenciales, para poder establecer legislaciones que puedan regular estos compuestos.

Capítulo 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1.- Hipótesis

La concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el material particulado suspendido en el Área Metropolitana de Monterrey se relaciona con los niveles urinarios del 1-Hidroxipireno en la población infantil expuesta.

3.2.- Objetivo general

Evaluar la distribución de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en material particulado suspendido en sitios críticos del Área Metropolitana de Monterrey y su relación con la concentración del 1-Hidroxipireno en la población infantil expuesta.

3.3.- Objetivos específicos

1. Seleccionar los sitios de muestreo y la población de estudio.
2. Implementar y validar el método analítico para la extracción y determinación de HAPs en material particulado.
3. Recolectar las muestras del material particulado suspendido en cuatro estaciones del Sistema Integral de Monitoreo Ambiental del AMM y en una zona rural.
4. Realizar muestreo poblacional con la participación de niños que asisten a las Escuelas primarias cercana a las estaciones de monitoreo ambiental.
5. Determinar la concentración de 1-Hidroxipireno en muestras de orina mediante HPLC/FLU.
6. Realizar análisis estadísticos de los datos obtenidos para asociar la concentración de HAPs en material particulado con las concentraciones urinarias del 1-hidroxipireno.

Capítulo 4. LOCALIZACIÓN, MATERIALES Y MÉTODOS

4.1.- Localización

Los experimentos del presente trabajo fueron desarrollados en el Laboratorio de Química Analítica Ambiental de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y en el Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco (CIATEJ), Unidad Noreste.

Además, se contó con el apoyo de los siguientes laboratorios donde se realizaron ensayos específicos:

- Laboratorio de Toxicología Ambiental de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP).
- Unidad de Nutrición del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias de la Salud, UANL.
- Laboratorio de Ingeniería y Ciencias Ambientales del Instituto Tecnológico de Nuevo León (ITNL).
- Departamento de Medicina Genómica y Toxicología Ambiental de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Los muestreos de material particulado se llevaron a cabo en cuatro estaciones del Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA) del AMM y en la Esc. Prim. Ruperto Martínez del Municipio de Higuera, N.L. Los muestreos biológicos se realizaron en 5 escuelas primarias ubicadas en un radio menor a 2.5 km de las estaciones de Monitoreo.

4.2.- Materiales, reactivos y equipos

En las tablas 2 y 3 se presentan los reactivos, materiales y los equipos que se emplearon en el desarrollo del presente proyecto.

Tabla 2.- Reactivos utilizados

Estándares	Reactivos y solventes	Materiales
benzo[a]pireno-d12	Hexano	Matraces volumétricos de 5 mL
Acenafteno	Acetona	Frascos ámbar para almacenar soluciones
Acenaftileno	Tolueno	Puntas para pipeta de 200 y 1000 µL
Antraceno	Metanol	Pipetas pasteur
Benzo[e]pireno	Acetonitrilo	Membranas PVDF de 0.22 µm
Benzo[a]pireno	Ácido acético glacial	Membranas PVDF de 0.45 µm
Criseno	Acetato de sodio	Cartuchos SPS C18
Benzo[b]fluoranteno	Ácido ascórbico	Viales ámbar silanizados de 2 mL
Benzo[k]fluoranteno	Agua desionizada	Tapas para viales con septa
Fenantreno	Extrán	Precolumna Eclipse XDB-C18
Indeno[1,2,3c-d]pireno	Nitrógeno gaseoso	Columna Zorbax Eclipse XDB-C18 (HPLC)
Dibenz[a,h]antraceno		Columna Agilent DB-EUPAH (GC/MS)
Naftaleno		Liner, UI, Splitless
Pireno		
1-OHP Enzima glucuronidasaarilsulfatasa		

Tabla 3.- Equipos empleados en el desarrollo del proyecto

Equipos	
Campanas de extracción	Microondas Ethos Easy Milestone
Balanzas analíticas	Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas 7890A
Refrigerador	Cromatógrafo de líquidos con detector de Waters
Micropipetas	Muestreador de alto volumen para partículas suspendidas totales (Hi-Vol)
Incubadora	Centrífuga para tubos de 15 y 50 mL
Vórtex	Cámara de vacío
Evaporador de nitrógeno	

4.3.- Disposición de residuos generados

Los residuos generados durante el desarrollo experimental fueron dispuestos de acuerdo al procedimiento para clasificación de residuos peligrosos PR-CLB-SRR/000 de la

Facultad de Ciencias Químicas, UANL, por medio de los contenedores proporcionados por el Departamento de Medio Ambiente y Seguridad.

4.4.- Estrategia general del proyecto

La Figura 3 muestra las etapas seguidas para la ejecución del proyecto.

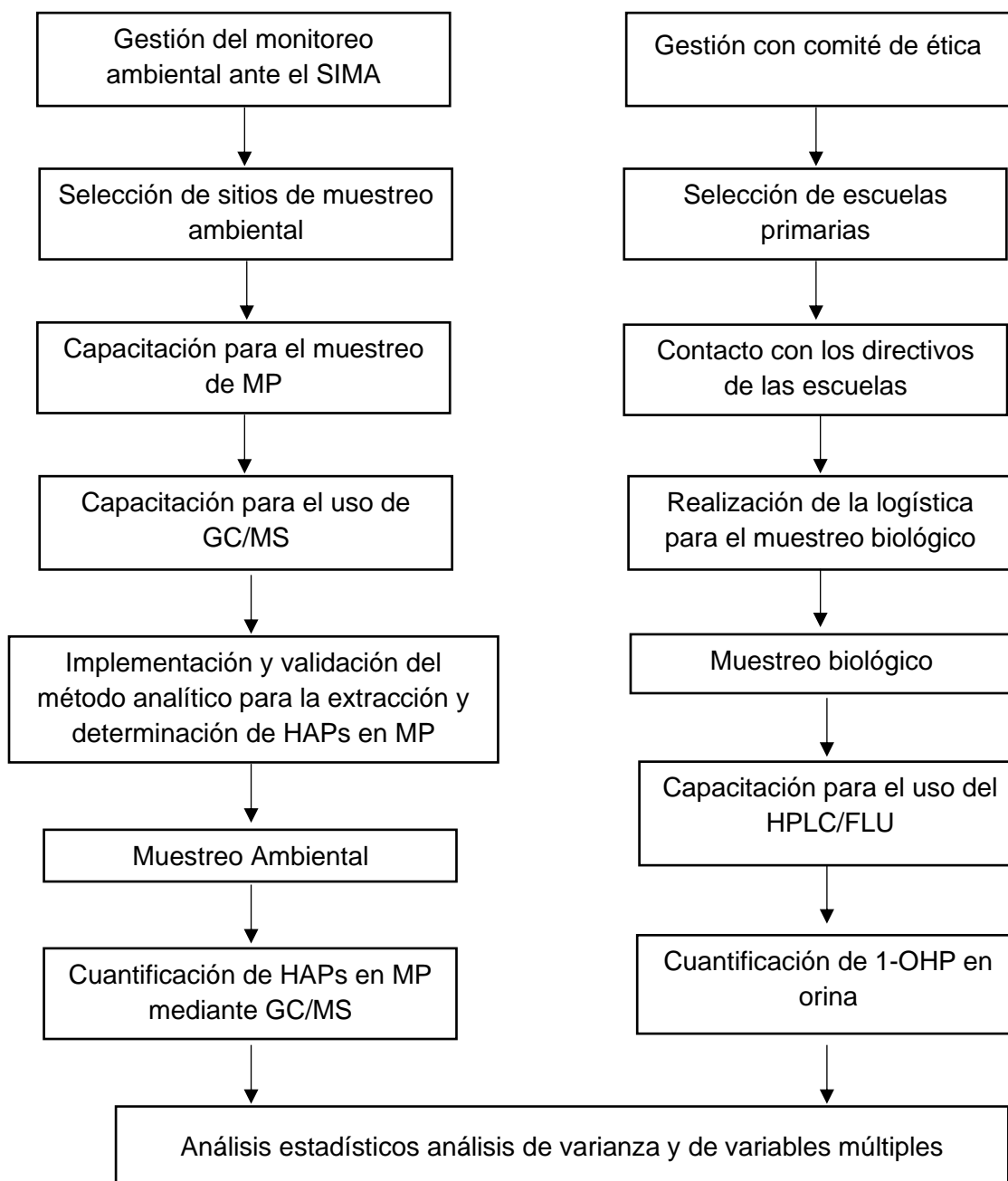


Figura 3.- Esquema de la metodología general del presente proyecto

4.5.- Estudio en campo: Muestreo ambiental

4.5.1.- Selección de los sitios de estudio

Se seleccionaron cuatro sitios del AMM: Obispado (OB), Santa Catarina (SC), San Nicolás (SN) y Cadereyta Jiménez (CJ), adicionalmente se seleccionó el municipio de Higuera (HG) como sitio rural (no urbanizado ni industrializado). De acuerdo al Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI, 2017), a continuación se muestran las características de los sitios seleccionados: OB es un sitio de alto tráfico vehicular, principalmente automóviles; SC sitio con alta concentración de vehículos de carga pesada, además con actividad industrial; SN es un sitio con tráfico vehicular y actividad industrial; y CJ es un sitio con actividad petroquímica. En la Tabla 4 se muestran las condiciones climatológicas de los sitios de estudio durante los periodos de muestreo – invierno (diciembre 2017 a febrero 2018) y primavera (abril a mayo 2018).

Tabla 4.- Condiciones climatológicas en los sitios de estudio durante el muestreo

CLAVE	PA (mbar)	% HR	P (mm)	T °C (min - max)	DV	RS (kw/m ²)
<u>Invierno</u>						
OB	958.26	63.73	48.00	-1.86 – 27.1	E - NE	0.85
SC		64.70	36.96	-2.60 – 28.18	E - SE	0.73
SN		70.90	75.92	-1.86 – 27.74	E	0.76
CD		66.22	104.50	-1.37 – 27.78	SE	0.67
HG		61.00	46.00	8.0 – 19.0	E	0.70
<u>Primavera</u>						
OB	950.41	62.26	0.0	13.06 – 37.05	E – NE	1.03
SC		63.82	0.0	12.68 – 36.27	E-NE	0.87
SN		70.69	35.50	13.67 – 38.81	E	0.87
CD		64.52	48.63	13.65 – 38.5	SE	0.74
HG		43.00	15.00	23.0 – 35.0	E	0.81

PA, presión atmosférica; HR, humedad relativa; P, precipitación; DV, dirección-viento; RS, máxima radiación solar; E, este; NE, noreste, S, sur; SE, sureste.

4.5.2.- Recolección de muestras de partículas suspendidas totales

Se realizó la colección de muestras del PST en las estaciones de monitoreo del Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA) durante un periodo de 24 horas, empleando un muestreador de alto volumen (Hi-Vol) (modelo G991, Thermoanderson).

Las muestras se recolectaron sobre filtros de fibra de vidrio (whatman), con una eficiencia de recolección mínima del 99 % para partículas de 0.3 μm . Antes y después de cada muestreo los filtros fueron acondicionados bajo humedad relativa (<50%) y temperatura (20-25°C) controladas, siguiendo el método establecido por la NOM-035-SEMARNAT-1993 (SEMARNAT, 2003). La concentración de PST en el aire ambiente se calculó dividiendo la masa de las partículas recolectadas entre el volumen de aire muestreado y se expresó en microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Se contó con un total de seis muestras por cada sitio.

4.5.3.- Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en partículas suspendidas totales

Para la extracción de los HAPs se aplicó el método de Bruno et al. (2007), usando un horno de microondas (Ethos Easy Milestone), empleando vasos de TFM con 20 mL de hexano/acetona 1:1 v/v, a una temperatura de 110°C por 25 min. Posteriormente el extracto fue filtrado con membrana de PTFE (0.22 μm). El volumen fue reducido a 0.5 mL usando aire a 30°C. Finalmente el volumen se ajustó a 1.0 mL usando hexano/acetona 1/1 v/v. El Benzo[a]pireno-d12 fue usado como estándar interno, todo el proceso se llevó a cabo en ausencia de luz.

4.5.4.- Condiciones cromatográficas y espectrométricas

Los HAPs fueron cuantificados usando la técnica de cromatografía de gases (GC; Agilent 7890^a) acoplada a espectrometría de masas (MS; Agilent 5975C), Figura 4.



Figura 4.- Cromatógrafo de Gases Masas 7890A

Se utilizó una columna Agilent DB-EUPAH (20 m x 180 μ m x 0.14) y se inyectó un μ L de extracto en modo splitless, a una temperatura de inyección de 320 °C. Se empleó una rampa de temperatura en las siguientes condiciones: Previo a la rampa de temperatura, se mantuvo el horno a 70°C durante 0.8 min, posteriormente 70°C/ min a 180°C, 7°C/min a 230 °C y se mantuvo por 6 minutos, 40°C/min a 280°C y se mantuvo por 5 minutos, finalmente 25°C/min a 335°C, en un tiempo total de corrida de 23.964 minutos.

Como gas acarreador se utilizó helio (99.99 % de pureza) a un flujo constante de 1.8 mL/min. El espectrómetro de masas (MS) fue operado en modo de impacto electrónico (EI) a 70 eV, las temperaturas de la interface CG-MS, la fuente de ionización y cuádruplo fueron: 340 °C, 300 °C y 200 °C, respectivamente. Los cromatogramas se adquirieron en modo de monitoreo selectivo de iones (SIM). Se usó un rango de masa de 50-500 $m \cdot z^{-1}$ para determinaciones cuantitativas.

Como parte del protocolo de calidad se evaluaron los siguientes parámetros estadísticos: linealidad, repetibilidad, reproducibilidad, precisión, exactitud, porcentaje de recuperación, límite de detección (LD) y cuantificación (LC), tomando en cuenta los criterios de aceptación establecidos por el Method TO-13A (US EPA, 1999). De los 16 HAPs identificados, tres de ellos (acenafteno, acenaftileno y naftaleno) fueron descartados ya que no se cumplió con los parámetros de calidad.

Los Límites de Cuantificación (expresados en ng/mL) obtenido para cada uno de los HAPs fueron: fluoreno (Fl) 32.22; fenantreno (Fen) 71.36; antraceno (An) 17.89; fluoranteno (Flt) 39.80; pireno (Pir) 31.02; benzo[a]antraceno (BaA) 2.61; criseno (Cri) 18.57; benzo[b]fluoranteno (BbF) 18.52; benzo[k]fluoranteno (BkF) 3.69; benzo[a]pireno (BaP) 15.38; benzo[e]pireno (BeP) 8.77; indeno[1,2,3-cd]pireno (IndP) 2.41; y dibenzo[a,h]antraceno (DBA) 7.33. En todas las muestras analizadas la concentración de los HAPs estuvo por encima del LC. Los HAPs adheridos a las PST fueron expresados en ng/m³.

4.5.5.- Análisis de la composición elemental superficial por XPS

La técnica de Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utilizó para determinar la especiación química superficial de las PST. Para este propósito se usó un espectrómetro marca ThermoScientific, modelo Escalab 250Xi con detector channeltron de ocho canales. La excitación de los fotoelectrones analizados fue realizada con una fuente de rayos X monocromática de Al K α (1486.68 eV). Todas las mediciones se realizaron en condiciones de ultra alto vacío, 10⁻¹⁰ torr. Se analizó una sección de cada uno de los filtros (parte central) de 0.5 cm de diámetro y se colocó en un portamuestra de acero utilizando una cinta de carbón.

4.5.6.- Caracterización Morfológica de las PST por SEM-EDS

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se utilizó para determinar la morfología y tamaño de las PST, así como para identificar los elementos contenidos en el material particulado. Una muestra representativa del filtro de 1 cm de diámetro fue extraída y colocada en una cinta de carbón y posteriormente analizada. Se adquirieron imágenes de bajo aumento (<5000x) en un SEM JEOL JSM-6010PLUS / LA operado a 15 kV en condiciones de bajo vacío (30 Pa) con un detector de electrones retrodispersado (BSE). El análisis elemental se realizó con un detector SD seco JEOL EX94400T4L11. Se adquirieron imágenes de gran aumento (> 5000x) en un SEM FEI Nova NanoSEM200 operado a 15 kV en condiciones de alto vacío con un detector de EEB. El análisis elemental se realizó con un detector INCA X-Sight EDS.

4.6.- Estudio en campo: muestreo poblacional

4.6.1.- Selección de la población

Para la realización del presente trabajo, el protocolo de investigación se sometió al Comité de Ética del Hospital Metropolitano "DR. BERNARDO SEPÚLVEDA" el cual fue aprobado y quedó registrado con el número: DEISC-19 01 17 250.

Se seleccionó una escuela primaria por sitio de estudio (5 escuelas en total), ubicadas dentro de un diámetro de 2 Km de cada estación de monitoreo. Por cada escuela se seleccionaron de 10 a 50 niños, de entre 5 y 12 años de edad, de acuerdo a los padres, no presentaban síntomas de alguna enfermedad o molestia en su salud, por lo que se tomaron como “niños sanos”. Para considerar a los niños aptos para participar en la investigación se utilizaron los siguientes criterios:

Criterios de inclusión: Que estuvieran libres de algún tratamiento médico y que el padre y/o madre haya(n) firmado una carta de consentimiento informado.

Criterios de exclusión: Que presenten alguna enfermedad*, que estén tomando algún medicamento o que proporcionen una cantidad insuficiente de muestra para analizar.

La participación del menor consistió en donar una muestra de orina y proporcionar medidas antropométricas. Para la obtención de las muestras se siguió el siguiente protocolo:

1) *Consentimiento informado:* Con autorización de los directores escolares, un día antes del muestreo se llevó a cabo una plática informativa con los padres/madres de los niños para dar a conocer el objetivo del estudio, así como los posibles riesgos y beneficios. Se informó sobre los procedimientos y condiciones y condiciones requeridas para el estudio: 24 horas antes debieron dejar de consumir productos enlatados, jugos, refrescos y cualquier alimento con conservadores artificiales (ya que ciertos aditivos como el ácido ascórbico interfieren en el análisis

cromatográfico de la orina), se les proporcionó un vaso recolector de orina de 100 mL estériles, y se presentaron en ayunas al siguiente día.

2) *Muestreo*: El día del muestreo todos los padres y/o madres participantes entregaron las cartas de consentimiento informado firmadas.

3) *Recolección de la muestra de orina*: Los niños recolectaron la primera orina de la mañana (entre 15 y 100 mL) en vasos de polipropileno estériles. Las muestras fueron recolectadas, foliadas e identificadas, se almacenaron en hieleras a 4°C hasta su transporte al laboratorio donde posteriormente fueron pre-tratadas para los análisis correspondientes.

4) *Medición de parámetros antropométricos*: A todos los niños participantes se les tomó talla y peso.

5) *Aplicación de cuestionario*: Se les aplicó un cuestionario con reactivos que permitieron evaluar posibles rutas de contaminación, hábitos alimenticios, estilos de vida, si existe actividad industrial cerca de su vivienda, si la vivienda está cerca de una avenida principal, etc. También incluye datos personales para mantener contacto con el participante en caso de que sea necesario.

4.6.2.- Cuantificación de 1-Hidroxipireno en orina

Preparación de soluciones estándar para la curva de calibración.

- a) Solución stock 4.8 mM de 1-OHP: En un matraz volumétrico de 10 mL se añadió un volumen de 100 μ L de ácido ascórbico (1 mg/mL) y se agregó la cantidad de 0.01047 g de estándar de referencia de 1-OHP (1-Hydroxypyrene Sigma Aldrich), se mezcló y aforó con metanol.
- b) Solución stock 24 μ M DE 1-OHP: En matraz volumétrico de 10 mL se añadió un volumen de 100 μ L de ácido ascórbico (1 mg/mL) y 50 μ L de solución stock 1-OHP 4.8 mM; se mezcló y aforó con metanol.

- c) Solución stock 240 nM de 1-OHP: En matraz de 5 mL se añadió un volumen de 50 μ L de ácido ascórbico (1 mg/mL) y 50 μ l de solución stock 1-OHP 24 μ M; se mezcló y aforó con metanol.

Toda solución se almacenó en un recipiente ámbar silanizado a -20 °C.

4.6.2.1.- Preparación de curvas de calibración

Para la curva de calibración en solvente, se prepararon los siguientes estándares: 0.72, 1.44, 2.4, 4.8, 6.0 y 12.0 nM de 1-OHP en metanol.

Para la curva de calibración en matriz, la orina se fortificó con estándares de 1-OHP en las siguientes concentraciones y recibió el mismo tratamiento que las muestras problema: 0.0 (blanco), 0.72, 2.4, 7.2, 48.0 y 60.0 nM de 1-OHP.

4.6.2.2.- Preparación de las muestras

Se preparó una alícuota de 10 mL de orina en un tubo Corning de 50 mL (nuevo o lavado con HNO₃ 10 v/v) y se congeló a -20 °C hasta su análisis.

Hidrólisis enzimática de las muestras

- Cada muestra se descongeló a temperatura ambiente.
- Se le añadió un volumen de solución amortiguadora de acetatos 0.2 M pH 5 en proporción 1:1 y se mezcló en vórtex.
- Se le adicionó un volumen de 15 μ L de enzima β -glucuronidasa arilsulfatasa y se mezcló en vórtex.
- Cada muestra se incubó durante 16 h a 37 °C y en agitación constante a 100 rpm.

Nota: A los estándares de la curva de calibración en orina no se les agregó la enzima.

Nota: Al sacar las muestras de la incubación, se protegieron en lo posible de la luz, ya que el 1-OHP es fotosensible.

4.6.2.3.- Extracción en fase sólida

Para la extracción de 1-hidroxipireno en orina se emplearon cartuchos C18. Primeramente, se acondicionó la columna con metanol y solución amortiguadora. Posteriormente se pasó la muestra a presión atmosférica. Para los lavados de la columna se empleó agua desionizada, acetonitrilo al 30 v/v y metanol al 30 v/v, aplicando vacío. Finalmente, para la elusión del analito se empleó metanol al 100 v/v, se dejó reposar por 10 minutos para saturar la columna y se aplicó vacío durante 5 minutos.

El eluato fue evaporado para concentrar a un volumen de 1 mL aproximadamente, finalmente se recolectó en un vial ámbar silanizado para su posterior análisis por HPLC.

4.6.2.4.- Método analítico

Para la cuantificación de 1-hidroxipireno se desarrolló un método analítico en un equipo HPLC Modelo 2695 (Waters), acoplado a un detector de fluorescencia (Waters). Se empleó una columna Zorbax Eclipse XDB-C18 de 4.6 mm x 250 mm de diámetro interno y 5 µm de espesor de película, utilizando lámpara de xenón. Los datos fueron procesados con el software Empower 3. Las concentraciones urinarias de 1-Hidroxipireno se ajustaron a creatinina en orina. La creatinina se determinó por el método colorimétrico Jaffe. Las condiciones cromatográficas se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5.- Condiciones cromatográficas.

Parámetros	Condiciones
Fase móvil	Metanol/agua desionizada (88:12). El agua con 0.1 % de ácido fórmico
Flujo (mL/min)	1
Temperatura (°C)	40
Tiempo de corrida (min)	7
Presión (bar)	1050
Longitudes de onda	λ excitación= 242 nm; λ emisión= 390 nm
Tiempo de retención (min)	4.2 – 4.5
Solventes para lavado	Metanol

4.7.- Análisis Estadístico

Se utilizó la prueba U de Mann-Whitney para identificar diferencias significativas entre la concentración de PST y la concentración de HAPs en las estaciones del año estudiadas (invierno y primavera). Se utilizó la misma prueba para identificar diferencias significativas entre los sitios urbanos (OB, SC, SN y CJ) y el sitio rural (HG) en las concentraciones de PST y HAPs. Las diferencias se consideraron significativas cuando los valores de probabilidad estaban por debajo de 0.05 ($p < 0.05$). Se realizaron ensayos de correlación entre concentraciones de 1-OHP con PST y HAPs usando nuevamente prueba de Mann-Whitney. Los análisis estadísticos se realizaron utilizando el software GraphPadPrism versión 5.01.

Capítulo 5. RESULTADOS

5.1.- Selección de sitios de muestreo

En la Figura 5 se indica la ubicación de los cinco sitios que fueron seleccionados para recolectar las muestras de material particulado. En la Tabla 6 se indican los nombres de las escuelas primarias participantes en el muestreo biológico. Cada sitio fue elegido de acuerdo a los criterios de selección que se mencionan en el apartado de muestreo ambiental en campo.

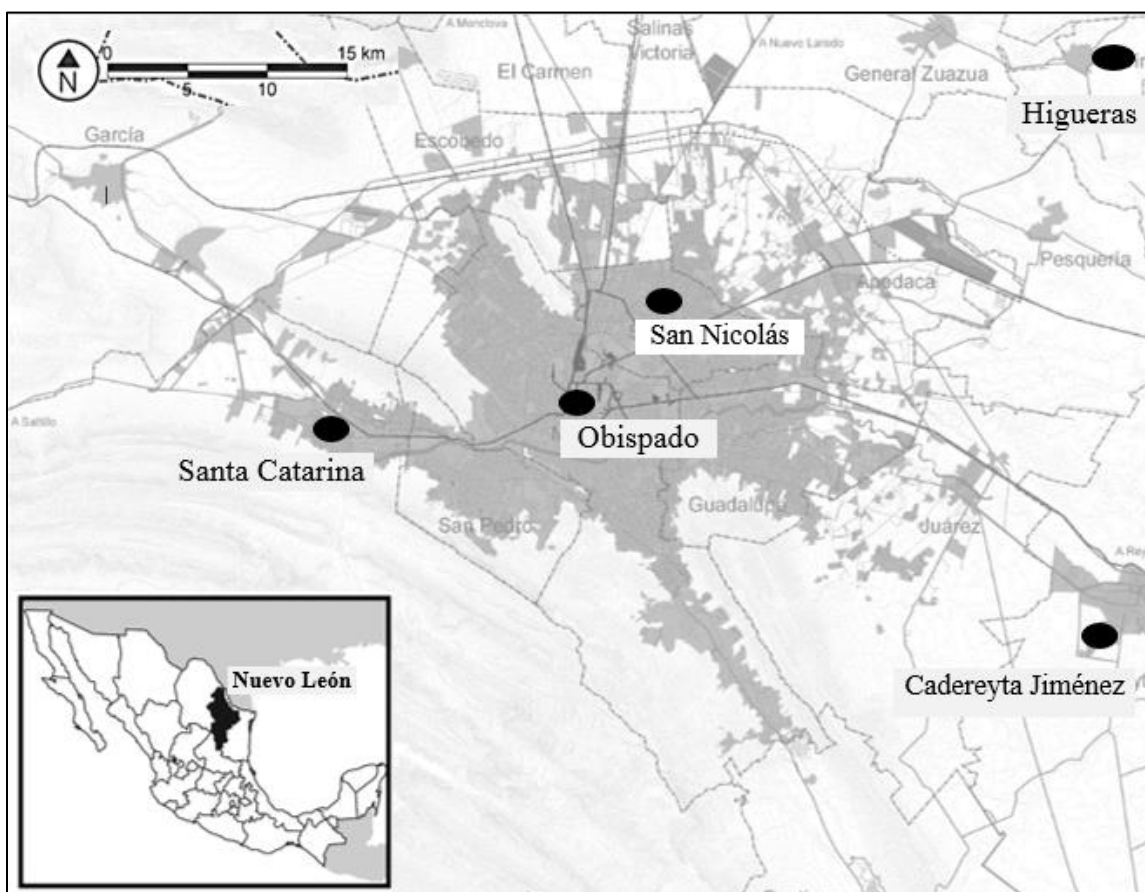


Figura 5.- Mapa del Área Metropolitana de Monterrey y localización de los sitios de estudio. Imagen modificada de INEGI.

Las escuelas primarias fueron seleccionadas considerando el radio de influencia de las estaciones del SIMA, donde se obtuvieron las muestras de material particulado.

Tabla 6.- Nombre de las escuelas primarias y ubicación de acuerdo a la cercanía con de los sitios de muestreo ambiental (estaciones de monitoreo del SIMA).

Ubicación	Criterio de selección	Escuela Primaria
Santa Catarina 25°40'32.7''N, 100°27'54.5''W	Industria química y tráfico vehicular	Escuela Primaria "Francisco Villa". (810 m de la estación)
Obispado 25°40'32.7.68''N, 100°20'29.6''W	Alto tráfico vehicular	Escuela Primaria "Beatriz Velasco de Alemán". 1.04 km de la estación.
San Nicolás 25°44'34.9''N, 100°15'13.9''W	Industria Química y tráfico vehicular	Escuela Primaria "Profesor Esparza Velázquez". 500 m de la estación.
Higueras, N.L. 25°57'41.9''N, 100°00'54.4''W	Zona rural	Escuela Primaria "Teniente Coronel Ruperto Martínez". Mismo sitio.
Cadereyta, N.L. 25°36'02.3''N, 99°59'44.4''W	Zona petroquímica	Escuela Primaria "Apolinar Núñez De León". 620 m de la estación.

5.2.- Concentración de partículas suspendidas totales en aire ambiente del AMM

Se observó que los niveles de PST en los sitios de muestreo del AMM fueron más altos en invierno (de 95 a 182 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) que en la primavera (de 91 a 114 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), mientras en HG, que es un sitio rural, la concentración de PST fue 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en invierno y 46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en primavera. Respecto los sitios de la zona urbana, SC presentó los niveles más altos de PST ($p < 0.05$) con $182 \pm 37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en invierno, mientras que OB presentó la concentración más alta con $116 \pm 43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en primavera. En invierno se registraron días

con niveles de PST superiores a $210 \mu\text{g m}^{-3}$, límite establecidos por la NOM-025-SSA-1993 (SSA, 1993). Los datos se presentan en la Tabla 7 y en la Figura 6

Tabla 7.- Concentraciones de PST en el AMM en invierno y primavera ($\mu\text{g m}^{-3}$).

<i>Invierno</i>					
	OB	SC	SN	CJ	HG
Promedio \pm SD	105 ± 30	$*182 \pm 62$	95 ± 45	132 ± 37	$\#45 \pm 17$
Mediana	93.66	166.33	72.93	127.66	40.90
Min-Max	77 - 152	129 - 301	45 - 210	91 - 189	31 - 77
<i>Primavera</i>					
Promedio \pm SD	114 ± 16	102 ± 18	95 ± 16	91 ± 36	$\#46 \pm 14$
Mediana	101.69	105.57	97.48	70.72	40.19
Min-Max	64 - 175	80 - 131	76 - 115	65 - 155	40 - 71

* $p < 0.05$ invierno vs primavera; # $p < 0.05$ HG vs Todos los sitios

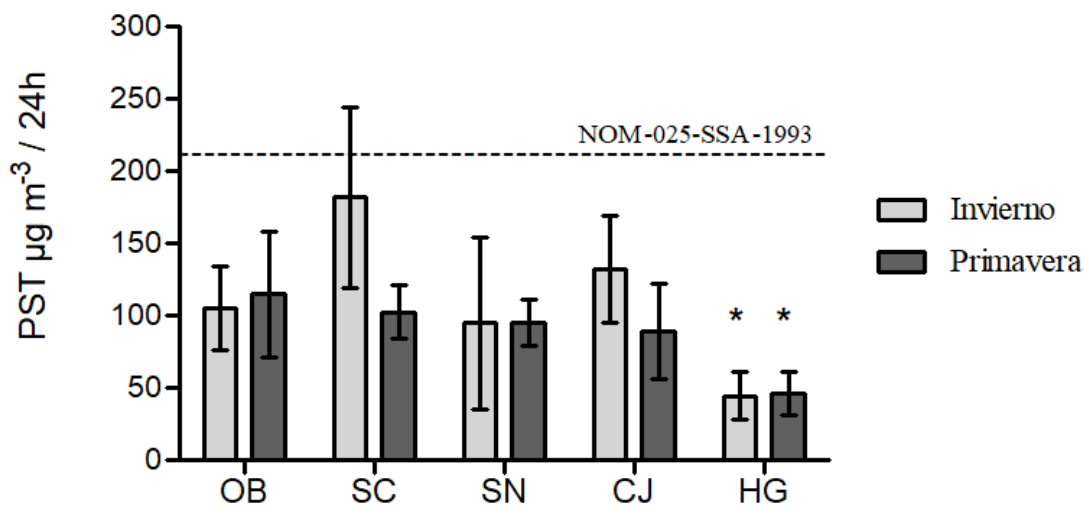


Figura 6.- Concentraciones de PST en el AMM en invierno y primavera ($\mu\text{g m}^{-3}$).

5.3.- Parámetros de calidad para los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

En la Tabla 8 se muestran los parámetros de calidad para la validación del método analítico.

Tabla 8.- Porcentaje de recuperación, repetitividad y reproducibilidad, límites de detección (LD, ng/mL) y de cuantificación (LC, ng/mL), concentración en la solución y coeficiente de determinación (R^2).

Parámetros de validación							
HAPs	Recuperación ($\bar{X} \pm SD$)	Repetitividad (CV)	Reproducibilidad (CV)	LD ng/mL	LC ng/mL	Concentración (ng/mL)	R^2
Fluoreno	98.9 \pm 5.5	4.56	0.40	10.63	32.22	5.005	0.9974
Fenantreno	98.6 \pm 8.0	14.10	5.70	23.55	71.36	4.975	0.9961
Antraceno	101.8 \pm 7.5	6.67	4.83	5.90	17.89	4.99	0.9961
Fluoranteno	98.5 \pm 6.6	4.23	3.877	13.13	39.80	4.99	0.9967
Pireno	104.9 \pm 5.8	3.75	1.10	10.24	31.02	5.005	0.9956
Benzo[a]Antraceno	101.8 \pm 7.4	13.04	12.83	0.86	2.61	4.955	0.9966
Criseno	98.8 \pm 7.4	6.35	7.59	6.13	18.57	5.005	0.9966
Benzo[b]Fluoranteno	102.3 \pm 6.6	6.18	2.63	6.11	18.52	4.99	0.9962
Benzo[k]Fluoranteno	101.4 \pm 8.6	8.84	1.46	1.22	3.69	5.00	0.9962
Benzo[a]Pireno	96.9 \pm 8.6	4.88	6.60	5.07	15.38	4.99	0.9968
Benzo[e]Pireno	102.6 \pm 8.7	9.63	5.03	2.89	8.77	4.995	0.9975
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	102.5 \pm 6.5	11.71	4.42	0.80	2.41	5.00	0.9978
Dibenzo[a,h]Antraceno	98.4 \pm 9.9	15.0	20.22	2.42	7.33	5.005	0.9952

5.4.- Ensayos de separación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

La figura 7 muestra el cromatograma obtenido de una mezcla de estándares de los siguientes HAPs: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[e]pireno, benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3c-d]pireno, dibenz[a,h]antraceno, naftaleno y pireno, y como estándar interno benzo[a]pireno-d12.

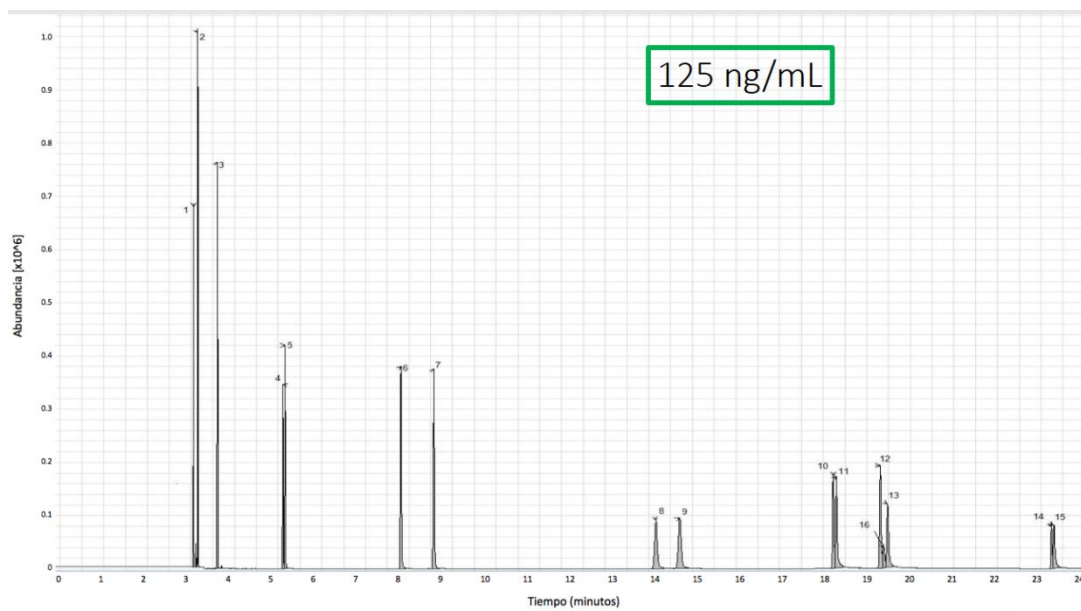


Figura 7.- 1) Naftaleno, 2) Acenaftileno, 3) Fluoreno, 4) Antraceno, 5) Fenantreno, 6) Fluoranteno, 7) Pireno, 8) Benzo[a]antraceno, 9) Criseno, 10) Benzo[b]fluoranteno, 11) Benzo[K]fluoranteno, 12) Benzo[a]pireno, 13) Benzo[e]pireno, 14) Indeno[1,2,3-cd]pireno, 15) Dibenz[a,h]antraceno y 16) Benzo[a]pireno-d12.

En la Tabla 9 se presentan el tiempo de retención de cada analito, así como los iones cualificadores y cuantificadores correspondientes.

Tabla 9.- Tiempo de retención, iones cualificadores y cuantificadores correspondientes de cada compuesto.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Iones cualificadores (m/z)	Iones cuantificadores (m/z)		
			1	2	3
1.- Naftaleno	3.115	128	127	129	-
2.- Acenafteno	3.259	153	154	152	-
3.- Fluoreno	3.709	166	165	167	-
4.- Antraceno	5.293	178	176	-	-
5.- Fenantreno	5.348	178	176	-	-
6.- Fluorantreno	8.103	202	200	203	-
7.- Pireno	8.960	202	200	203	-
8.- Benzo[a]Antraceno	14.122	228	226	229	-
9.- Criseno	14.674	228	226	229	-
10.- Benzo[b]Fluoranteno	18.219	252	253	250	-
11.- Benzo[k]Fluoranteno	18.286	252	253	250	-
12.- Benzo[a]Pireno	19.313	252	253	250	-
13.- Benzo[e]Pireno	19.672	252	253	250	-
14.- Indeno[1,2,3-cd]Pireno	23.30	276	277	274	-
15.- Dibenzo[a,h]antraceno	23.492	128	127	129	-
16.- Benzo[a]Pireno d-12	19.494	264	250	253	260

5.5.- Determinación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en partículas suspendidas totales en aire ambiente del Área Metropolitana de Monterrey

La Tabla 10 muestra que los sitios urbanos dentro del AMM (OB, SC, SN y CJ) presentaron los niveles más elevados de HAPs estadísticamente significativos, en comparación al sitio rural (HG).

Al igual que en las PST, los niveles de Σ HAPs en el AMM fueron más altos en invierno (de 31.56 ± 17.83 a 116.21 ± 70.62 ng/m³) que en primavera (de 0.99 ± 0.47 a 5.85 ± 2.68 ng/m³), y se observó diferencia estadísticamente significativa entre las estaciones.

En HG, la concentración de Σ HAPs fue de 3.2 ± 2.21 ng/m³ en invierno y de 1.29 ± 1.87 ng/m³ en primavera, estos datos también fueron estadísticamente significativos. SC presentó la concentración más alta en el AMM de Σ HAPs, seguido de OB, CJ y SN, estos datos fueron similares tanto en invierno como en primavera. Montañón et al. (2017), cuantificaron 12 HAPs en PM_{2.5} en Cadereyta Jiménez y reportaron un promedio mensual total de 0.50 a 2.04 ng/m³ y una concentración media anual de 1.08 ng/m³. Aunado a lo anterior, existen estudios en donde mencionan que la concentración media de HAPs es dos veces más alta durante el invierno que en cualquier otra estación.

En este estudio, las concentraciones medias de HAPs fueron dramáticamente más altas, como se muestra a continuación: en CJ, de 0.99 ng/m³ en primavera a 46.48 ng/m³ en invierno; el resto de los lugares osciló entre 0.99 a 5.85 ng/m³ en primavera y 31.56 a 116.21 ng/m³ en invierno. En contraste, en HG la concentración media de HAP fue el doble en invierno (3.2 ng/m³) que en primavera (1.29 ng/m³).

La variación de la concentración de contaminantes en el aire con las estaciones del año ha sido relacionado con procesos de inversión térmica que favorece la concentración de contaminantes en las capas atmosféricas más cercanas al suelo en invierno (Rehwagen et al., 2005). Así mismo, durante el invierno, la velocidad del viento disminuye y la presión atmosférica aumenta, lo que limita el movimiento de contaminantes y aumenta sus concentraciones en esta temporada (Ravindra et al., 2008; Rehwagen et al., 2005).

También se ha encontrado que las bajas temperaturas favorecen el proceso de adsorción de HAPs sobre las partículas. Por esta razón, el aumento en los HAPs está asociado con el aumento en los PST en el aire ambiente. Dado que la radiación solar favorece la fotodegradación de los HAPs, en verano la concentración de HAPs tiende a disminuir (Amodio *et al.*, 2009; Tham *et al.*, 2008).

Por otro lado, en este estudio, los HAPs se clasificaron según su peso molecular en APM, HAPs de alto peso molecular y BPM, HAPs de bajo peso molecular. Como se muestra en la Tabla 10, los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos de Alto Peso Molecular (APM-HAPs) fueron los que más contribuyeron, en un 70 a 90 %, los cuales son una de las principales preocupaciones debido a su bioacumulación, carcinogenicidad, genotoxicidad y mutagenicidad (Rajput N *et al.* 2010), entre ellos se encuentra el benzo [a] pireno, clasificado como carcinógeno para los humanos y considerado un indicador de riesgo relativo de cáncer para la exposición a HAPs (IARC, 2012;). Las áreas urbanas e industriales se han caracterizado por una mayor presencia significativa de HAPs de alto peso molecular (Sánchez-Soberon *et al.* 2016; Shabbaj II *et al.* 2018).

Tabla 10.- Concentración de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el Área Metropolitana de Monterrey (ng/m³).

HAPs	OB		SC		SN		CJ		HG	
Invierno										
Fl	4.86	± 5.69	2.71	± 2.29	4.16	± 4.45	1.82	± 2.18	0.5	± 0.26
Fen	2.52	± 1.62	7.86	± 7.91	0.84	± 0.36	1.66	± 1.14	0.38	± 0.14
Ant	2.62	± 2.80	8.78	± 6.72	0.71	± 0.42	1.03	± 0.78	0.14	± 0.09
Flt	5.83	± 5.44	14.51	± 12.73	1.58	± 0.78	1.78	± 1.32	0.27	± 0.20
1% BPM	16.60		29.0		23.00		13.50		40.0	
Pir	5.58	± 5.07	11.36	± 8.85	1.38	± 0.68	1.66	± 1.19	0.23	± 0.14
BaA	13.48	± 25.79	7.49	± 5.38	1.46	± 0.74	3.13	± 3.57	0.11	± 0.07
Cri	13.11	± 21.43	10.84	± 5.80	2.33	± 0.98	4.43	± 4.69	0.24	± 0.13
BbF	11.59	± 15.75	11.91	± 4.07	5.04	± 2.35	7.97	± 6.47	0.3	± 0.23
BkF	4.83	± 7.36	4.81	± 1.72	1.71	± 0.76	2.9	± 2.49	0.12	± 0.09
BaP	6.6	± 7.32	7.06	± 2.41	2.98	± 1.38	4.69	± 3.64	0.19	± 0.13
BeP	15.15	± 27.25	14.2	± 6.15	3.98	± 2.31	6.3	± 5.67	0.27	± 0.32
IndP	7.56	± 8.92	12.35	± 5.45	4.47	± 2.20	7.54	± 5.42	0.36	± 0.35
DBA	1.62	± 1.82	2.53	± 1.14	0.92	± 0.42	1.57	± 1.14	0.09	± 0.06
1% APM	83.40		71.0		77.0		86.50		60.0	
Σ HAPs	*95.35	± 136.36	*116.21	± 70.62	*31.56	± 17.83	*46.48	± 39.7	*3.2	± 2.21
Primavera										
Fl	0.06	± 0.02	0.27	± 0.14	0.07	± 0.08	0.05	± 0.03	0.39	± 0.56
Fen	0.02	± 0.01	0.28	± 0.07	0.02	± 0.01	0.01	± 0.004	0.02	± 0.04
An	0.21	± 0.01	0.23	± 0.06	0.23	± 0.03	0.23	± 0.03	0.29	± 0.51
Flt	0.18	± 0.09	0.52	± 0.34	0.15	± 0.09	0.05	± 0.02	0.07	± 0.11
1% BPM	19.60		22.20		23.00		34.30		60.0	
Pir	0.17	± 0.08	0.45	± 0.29	0.12	± 0.08	0.05	± 0.02	0.08	± 0.1
BaA	0.09	± 0.06	0.53	± 0.33	0.08	± 0.06	0.04	± 0.02	0.02	± 0.03
Cri	0.19	± 0.13	0.52	± 0.28	0.15	± 0.13	0.03	± 0.03	0.06	± 0.10
BbF	0.21	± 0.11	0.46	± 0.18	0.19	± 0.19	0.07	± 0.04	0.09	± 0.09
BkF	0.21	± 0.10	0.33	± 0.12	0.16	± 0.12	0.05	± 0.03	0.06	± 0.10
BaP	0.13	± 0.08	0.4	± 0.17	0.1	± 0.09	0.05	± 0.03	0.02	± 0.01
BeP	0.33	± 0.22	1.04	± 0.44	0.23	± 0.24	0.1	± 0.09	0.1	± 0.15
IndP	0.5	± 0.23	0.71	± 0.23	0.44	± 0.37	0.22	± 0.11	0.06	± 0.03
DBA	0.1	± 0.05	0.11	± 0.03	0.09	± 0.08	0.04	± 0.02	0.03	± 0.04
1% APM	80.40		77.80		77.00		65.70		40.0	
Σ HAPs	2.4	± 1.19	5.85	± 2.68	2.03	± 1.57	0.99	± 0.47	*1.29	± 1.87

Todos los datos están expresados en ng/m³ Promedio ± SD. ¹ APM HAPs de alto peso molecular y BPM HAPs de bajo peso molecular.

**p*<0.05 Invierno vs primavera, #*p*<0.05 HG vs todos los demás sitios.

5.6.- Caracterización química y morfológica de partículas suspendidas totales

El análisis elemental de la superficie de las PST realizado mediante XPS (Tabla 11), reveló que los elementos de superficie más abundantes en las PST en todos los sitios de estudio fueron carbono y oxígeno, que ocurrieron en proporciones similares tanto en invierno como en primavera. Estos elementos fueron más abundantes en los sitios urbanos dentro del AMM que en HG. Otros elementos de superficie encontrados en menor abundancia incluyen S, Ca, N, Al, Si y Na. Se observó que el Si fue más abundante en las PST de HG que en el AMM.

Tabla 11.- % Atómico, composición elemental de la superficie de PST en los diferentes sitios de muestreo

% A	OB	SC	SN	CJ	HG
<i>Invierno</i>					
C	45.39	48.72	47.67	44.70	31.77
O	32.24	29.77	30.57	29.90	37.80
S	2.00	1.42	1.18	1.74	1.77
Ca	2.44	4.16	2.44	2.62	2.43
N	2.63	2.09	2.45	2.54	2.53
Al	1.78	4.13	1.62	5.46	3.56
Si	9.16	5.72	7.89	8.16	12.88
Na	3.23	2.01	2.77	3.21	4.49
<i>Primavera</i>					
C	50.39	42.29	34.35	37.53	28.85
O	30.17	33.88	34.10	33.37	38.69
S	2.53	3.21	1.96	3.18	2.22
Ca	3.14	4.12	2.01	3.56	2.86
N	3.28	2.03	1.57	2.10	1.66
Al			6.10	6.77	4.04
Si	7.54	9.84	11.19	9.16	13.53
Na	3.00	2.61	3.76	2.91	3.48

La Figura 8 (A, B, C) ilustra una deconvolución de los espectros de alta resolución en la región de C1s, S2s y N1s. En la región C1s, ocho grupos estuvieron presentes: carburos, carbono elemental, aromáticos (C = C), alifáticos (C-C), éter/alcohol (CO), carbonilo (C = O), carboxilo (O-C = O), y carbonatos. En la región N1s, tres grupos estuvieron presentes: pirrólico/amida, nitrito y nitrato. En la región S2p, se observaron dos grupos: sulfato y azufre orgánico.

Por otra parte, los tipos de partículas más predominantes tenían una forma esférica regular con una superficie lisa y rica en C, con un diámetro de 1 a 14 μm (Fig. 8 D). Anteriormente, (González *et al.*, 2017, 2016) reportó resultados similares para el AMM. Estos datos confirman que este tipo de partícula está asociada a fuentes antropogénicas, específicamente a la combustión de diesel y gasolina (Aragón P.A., 2009; Shi *et al.*, 2003; Yue *et al.*, 2006). Las partículas ricas en C con formas irregulares también fueron abundantes en las muestras de PST (Fig. 8 E), lo cual se asocian con la quema de biomasa (Shan *et al.*, 2018).

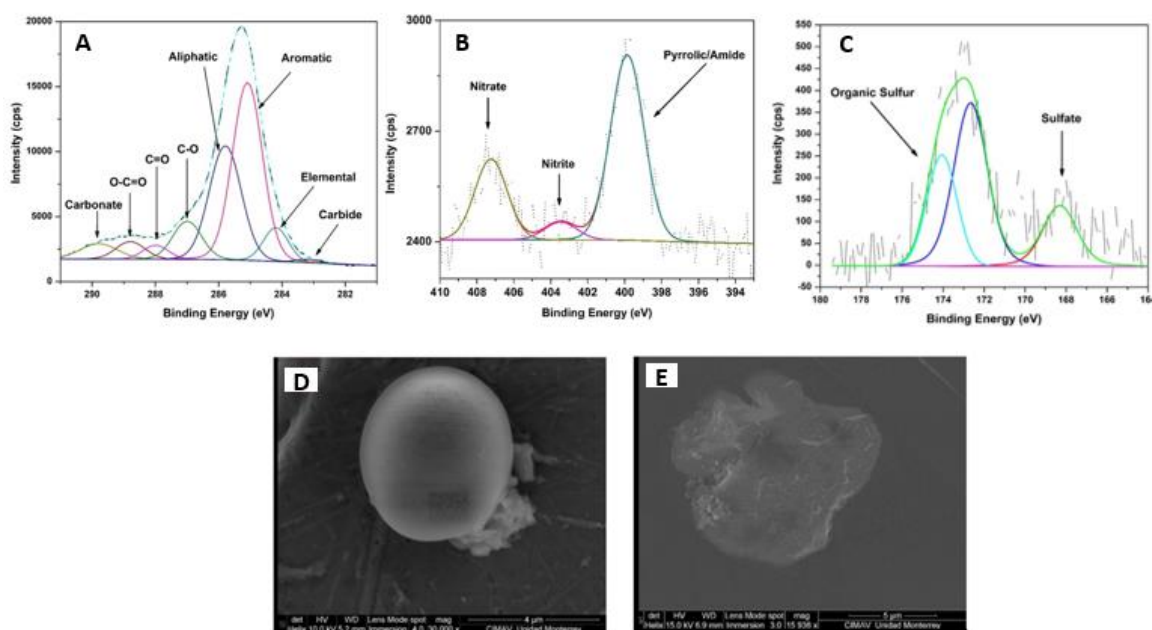


Figura 8.- Deconvolución de espectros de alta resolución en la región de las señales (A) C1s (B) N1s y (C) S2p. Micrografías de partículas ricas en carbono con diversas morfologías. Forma esférica con superficie lisa (D) y forma irregular (E).

Las tablas 12 y 13 representan el porcentaje de contribución de cada grupo a la intensidad de la señal de C1s, S1s y N1s. En particular, los grupos aromáticos son los que más contribuyen a la señal de C1s, seguidos por los grupos alifáticos y éter / alcohol, algunos grupos inorgánicos (como carburos y carbonatos) y otros grupos observados frecuentemente en PM de ciudades urbanas, como azufre y sulfatos (Querol *et al.*, 2012).

La Tabla 13 muestra que la contribución máxima a la señal N1s corresponde al grupo pirrólico-amida, estos también asociados con la combustión de combustibles fósiles, y nitratos inorgánicos y nitritos, que podrían ser productos secundarios de sustancias nitrogenadas asociadas con reacciones fotoquímicas en la atmósfera (Aldabe *et al.*, 2011). Los compuestos nitrados son de especial interés ya que algunos, como los Nitro-HAPs, son altamente tóxicos, mutagénicos y carcinogénicos (IARC, 2011; Kielhorn *et al.*, 2003; Taga *et al.*, 2005). Por esta razón, es considerarlos en los sistemas de monitoreo de zonas altamente urbanizadas con actividad industrial.

Tabla 12.- Porcentaje del promedio del área de la contribución de especies en la señal C1s.

Especies químicas	OB	SC	SN	CJ	HG
<i>Invierno</i>					
Carburos	0.47	0.40	0.80	0.40	
Elemental	2.46	4.45	2.92	4.79	3.27
Aromático	44.45	44.74	45.06	42.67	32.15
Alifático	31.09	30.45	29.45	30.85	29.60
O-C=O	8.55	7.25	8.47	7.30	15.13
C-O	3.44	2.80	4.18	4.28	5.03
C=O	4.83	2.25	3.08	3.25	10.56
Carbonato	4.43	7.35	6.20	6.14	3.30
<i>Primavera</i>					
Carburos	0.50	1.10	0.70	0.70	
Elemental	6.70	3.80	6.90	6.70	5.60
Aromático	40.4	44.80	41.90	43.10	33.60
Alifático	30.2	29.30	29.10	29.20	30.80
O-C=O	9.30	7.20	10.10	8.90	10.50
C-O	3.70	3.80	2.80	2.80	6.00
C=O	5.00	2.30	3.30	4.60	11.40
Carbonato	4.20	7.70	5.20	4.10	1.30

Tabla 13.- Porcentaje de promedio de la contribución de especies de las señales S2p y N1s.

Sitio de muestreo	N _{1s}			S _{2p}	
<i>Invierno</i>					
	Pirrólico/Amida	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Azufre orgánico
OB	71.53	2.08	26.40		100.00
SC	64.23	2.94	32.83	2.16	97.84
SN	59.56	8.22	32.22		100.00
CJ	52.38	10.90	36.73	7.95	92.06
HG	69.32		30.69		
<i>Primavera</i>					
OB	70.76		29.25	19.4	80.6
SC	57.83		42.17	13.45	86.55
SN	55.9	5.54	38.55	27.27	72.73
CJ	56.48		43.52	33.55	66.45
HG	66.65		33.36		

5.7.- Posibles fuentes de emisión de los HAPs

Las posibles fuentes de emisión de los HAPs mediante el cálculo de las relaciones Flt/(Flt + Pir), BaA/(BaA + Cri) y BaP/(BaP + Cri). Estos cálculos permitieron distinguir entre fuentes contaminantes como la quema de carbón o de madera, la combustión de gasolina y diesel, y de los hornos industriales (Saldarriaga-Noreña *et al.*, 2015). Según otros autores, la relación Flt / (Flt + Pir) se ha utilizado para fuentes petrogénicas y pirogénicas, por ejemplo, cuando las proporciones son inferiores a 0.4 generalmente son de origen petrogénico, mientras que los valores superiores a 0.4 indican un origen pirogénico (Cazier *et al.*, 2016).

En este estudio, los valores fueron superiores a 0.4 lo que indica la combustión de combustibles fósiles Tabla 14.

Tabla14.- Posibles fuentes de emisión de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Sitio de muestreo	BaP/(BaP+Cri)	Flt/(Flt+Pir)	BaA/(BaA+Cri)	Fen/(Fen+An)
<i><u>Invierno</u></i>				
OB	0.33	0.51	0.51	0.49
SC	0.39	0.56	0.41	0.47
SN	0.56	0.53	0.39	0.54
CJ	0.51	0.52	0.41	0.62
HG	0.44	0.54	0.31	0.73
<i><u>Primavera</u></i>				
OB	0.41	0.51	0.36	0.09
SC	0.43	0.54	0.5	0.55
SN	0.4	0.55	0.35	0.08
CJ	0.63	0.5	0.57	0.04
HG	0.25	0.46	0.25	0.06
<i>Combustión de gasolina</i>	0.73	0.4 - 0.5		<0.2
<i>Combustión de diésel</i>	0.5	0.4 - 0.5	0.38 - 0.6	
<i>Quema de leña</i>		> 0.5		0.76
<i>Quema de carbón</i>		> 0.5		
<i>Emisiones industriales</i>	0.2 - 0.9		0.2 - 0.9	
<i>Petrogénico</i>		<0.4		

5.8.- Parámetros de calidad para la cuantificación de 1-Hidroxipireno

Previo al análisis de muestras se evaluaron los parámetros de validación del método: linealidad, repetibilidad, reproducibilidad, LD, LC y recuperación. Los cuales cumplieron con los criterios de aceptación establecidos por Miller (Miller, 1993).

5.9.- Determinación de 1-Hidroxipireno en muestras de orina

En el estudio participaron un total de 170 sujetos incluyendo los cuatro sitios urbanos del AMM y el sitio rural (Higueras) de los cuales (55.3% varones y 44.7% mujeres). En la Tabla 15 se muestran las características generales de la población que participó.

Tabla 15.- Características generales de la población de estudio (n=170).

Características generales de la población participante	Media \pm SD (Rango)
Edad (años)	8.7 \pm 1.9 (5 -13)
niños (%)	55.3
niñas (%)	44.7
Peso (kg)	33.9 \pm 12.23 (13.5 - 85.9)
Altura (cm)	131.1 \pm 13.48 (95.0 - 175.0)
Índice de masa corporal (kg/m ²)	19.3 \pm 4.82 (12.7 - 47.9)
Medidas	%
Obesidad	7.9
Sobrepeso	15.8
Riesgo de sobrepeso	24.8
Peso normal	47.9
Bajo peso	3.6

En la Tabla 16 se muestran los promedios de 1-OHP de cada sitio de muestreo. También se muestran las concentraciones totales de los HAPs de cada sitio.

Los niveles de excreción de 1-OHP de los sujetos de los sitios urbanos y de los del sitio rural presentó un rango promedio de 0.04 a 0.17 $\mu\text{mol/mol Cr}$. Los resultados no mostraron diferencia estadísticamente significativa entre cada sitio.

Tabla 16.- Niveles urinarios de 1-OHP en la población de estudio y asociación con HAPs en el AMM.

Sitio de muestreo y número de participantes	1-OHP ($\mu\text{mol/mol Cr}$) Media \pm SD (Rango)	ΣHAPs (ng/m^3) Media \pm SD
AMM (n=122)	0.06 \pm 0.08 (0.002 - 0.74)	72.40 \pm 39.94
SC (n=16)	0.17 \pm 0.48 (0.004 - 0.20)	116.21 \pm 70.62
CJ (n=49)	0.06 \pm 0.10 (0.002 - 0.74)	46.48 \pm 39.7
SN (n=10)	0.06 \pm 0.04 (0.008 - 0.12)	31.56 \pm 17.83
OB (n=47)	0.04 \pm 0.04 (0.004 - 0.19)	95.35 \pm 136.36
HG (n=26)	0.04 \pm 0.02 (0.009 - 0.11)	3.2 \pm 2.21*
* p < 0.05 vs todos sitios		

En la Tabla 17, de igual manera, se muestran las concentraciones de 1-OHP y de los HAPs totales en las dos estaciones del año invierno-primavera, en donde se puede observar que, si se encontró diferencia estadísticamente significativa, teniendo valores más elevados de 1-OHP en primavera contrario a lo que se observa con los HAPs.

Tabla 17.- Niveles urinarios de 1-OHP en la población de estudio y asociación con HAPs en el AMM (invierno – primavera).

Período estacional	1-OHP ($\mu\text{mol/mol Cr}$) promedio \pm SD (Rango)	$\Sigma\text{HAPs (ng/m}^3\text{)}$ Promedio \pm SD
Invierno (n=122)	0.06 ± 0.08 (0.002 – 0.74)*	$72.40 \pm 39.94^*$
Primavera (n=22)	0.17 ± 0.14 (0.003– 0.63)	2.03 ± 1.57
*p<0.05		

En la Tabla 18 se puede observar que, del total de las muestras analizadas, el 42.6% de los valores estuvieron por arriba de $0.05 \mu\text{mol/mol Cr}$, el 2.5% fueron valores superiores a $0.24 \mu\text{mol/mol Cr}$ y el 1.6% fueron valores por arriba de $0.76 \mu\text{mol/mol Cr}$.

Tabla 18.- Porcentaje de niños expuestos a Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el Área Metropolitana de Monterrey (n=122)

Concentración 1-OHP ($\mu\text{mol/mol Cr}$)	Proporción de la población	Referencia
> 0.05	42.6 %	NHANES IV ^a
> 0.24	2.5 %	No fumadores ^b
> 0.76	1.6 %	Fumadores ^b
^a Encuesta de examen (NHANES IV) de los Estados Unidos, 2009. ^b Directriz de referencia para la exposición ocupacional a los HAPs (Jongeneelen, 2001).		

Capítulo 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que Santa Catarina (SC) es uno de los sitios más afectados por las PST en el AMM. En otros estudios se ha informado que el suroeste de Nuevo León, incluido SC, es la región más afectada por el PM (Mancilla *et al.*, 2015), probablemente debido a la explotación intensiva de piedra caliza por parte de la industria de la construcción. Además, el AMM está rodeado por varias montañas, que actúan como una barrera física natural, impidiendo el movimiento del viento y, en consecuencia, promoviendo la acumulación de contaminantes del aire. Las bajas temperaturas también favorecen los altos niveles de contaminación.

De acuerdo con otros estudios, en invierno se producen mayores niveles de PM (González *et al.*, 2011; Mancilla *et al.*, 2015; González *et al.*, 2016, 2017, 2018). Mancilla *et al.* (2015), demostraron que los fines de semana son los más contaminados con PM₁₀, así como los días de semana entre las 8:00 y las 10:00 AM, mientras que las horas nocturnas son las más limpias. Esta combinación de hallazgos apoya que el AMM ha sido considerada una de las ciudades más contaminadas de América Latina y la más contaminada de México (CAI, 2012).

Según el Observatorio Mundial de la Salud (IAMAT, 2016), las ciudades de Monterrey, Toluca, México, Puebla y Salamanca, presentan la calidad de aire más pobre en México. El presente estudio, sin embargo, también evaluó un sitio rural ubicado en el Municipio de Higuera N.L., que se encuentra fuera del AMM, esta población con cerca de 1,400 habitantes no es considerada área urbanizada ni industrializada (INEGI, 2017), en este sitio se encontraron niveles de PST por debajo de lo normado, tampoco se registraron variaciones en los niveles de PST durante el invierno.

Los resultados de este estudio no pueden compararse directamente con los reportados anteriormente en México debido a que los HAPs fueron cuantificados en PST y no en PM₁₀ o PM_{2.5}. Sin embargo, se debe tener en cuenta que, en el estado de Nuevo León, el AMM tiene un impacto aproximadamente 36 veces mayor por los HAP en invierno que en primavera. Los niveles de HAPs en el presente estudio son similares a los reportados

en un estudio realizado en China en 2004, en el que se encontraron concentraciones de HAPs de 40 a 347 ng m⁻³, con una media de 148 ± 83.2 ng m⁻³ (promedio mensual entre agosto y septiembre de 2004) en un sitio cercano a una instalación de residuos electrónicos (Amodio *et al.*, 2009). Otro estudio realizado en China, en sitios con actividad petrolera, reportó valores de 10.7 a 542.9 ng m⁻³ en un sitio rural (noviembre de 2003), y de 372 a 771.9 ng m⁻³ en un sitio urbano, (entre diciembre de 2003 y enero 2004) (Wu *et al.*, 2007).

Por otro lado, los niveles de HAPs en nuestro estudio son más altos que los reportados en el estudio realizado en Corea en 2019 cerca de sitios petroquímicos: 8.71 a 13.1 ng m⁻³ en invierno, 0.42 a 0.67 ng m⁻³ en verano, 4.16 a 4.56 ng m⁻³ en otoño, pero similar en primavera (2.61 a 6.63 ng m⁻³) (Thang *et al.*, 2019). También son mayores que los medidos en Hong Kong en 2013 en sitios urbanos: 9.09 a 60.0 ng m⁻³ (media: 36.6 ± 18.9 ng m⁻³) entre abril y diciembre de 2010 (Wang *et al.*, 2013).

En general, los HAPs liberados en al ambiente tienden a tener un origen pirogénico o petrogénico. Los HAPs de origen petrogénicos están relacionados con la liberación de petróleo y sus derivados a través de fugas, derrames y procesos de refinación. Estos HAPs tienen una proporción relativamente mayor de HAPs de 2 a 3 anillos. Los HAPs de origen pirogénico se generan de la combustión incompleta de combustibles fósiles y otros materiales orgánicos, incluidas las emisiones de los vehículos; estos comúnmente tienen cuatro o más anillos. El reconocimiento de cada uno de estos HAPs puede utilizarse para discriminar entre las fuentes de emisiones de HAP en muestras atmosféricas (Wang *et al.*, 2013).

En este estudio, los HAPs se clasificaron según su peso molecular, los APM-HAPs contribuyeron entre un 70 y un 90% de la concentración total de PAH en los sitios de muestreo del AMM, tanto en invierno como en primavera; mientras que en el área rural (Higueras) la porción de LMW-PAH fue más abundante (60%). Estos datos son similares a los reportados en diferentes sitios urbanos de la ciudad de México (Amador-Muñoz 2010; Marr L 2006), Guadalajara (Murillo-Tovar *et al.* 2018), Cuernavaca (Saldarriaga-Noreña 2015) y Monterrey (Montaña-Soto 2017); estos sitios tienen en común un alto

grado de industrialización y urbanización, como nuestro sitio de estudio; Además, estos estudios concluyeron que las principales fuentes que contribuyen a la emisión de APM-HAPs son el tráfico vehicular por combustión de diesel y gasolina y las actividades industriales. En nuestro estudio, estas fuentes se identificaron además del carbón o la quema de madera, posiblemente porque en Monterrey la "carne asada" es muy frecuente (Tabla 10).

Los HAPs de alto peso molecular son de preocupación primordial debido a su bioacumulación, carcinogenicidad, genotoxicidad y mutagenicidad (Rajput *et al.*, 2010). Entre ellos se encuentra el benzo [a] pireno, que se clasifica como carcinógeno para los seres humanos y se considera un indicador de riesgo relativo de cáncer por exposición a HAP (IARC, 2012).

En el caso de las muestras de la estación de HG, no hay suficiente información para explicar la razón por la cual los HAPs de bajo peso molecular (BPM) fueron los más abundantes (60%), aunque las relaciones de diagnóstico (como se explicarán más adelante) indican que en este sitio se encuentran las mismas fuentes de emisión que en el AMM. Aunque el sitio HG es una región en la que las principales actividades son la cría de animales y la agricultura (INAFED, 2018).

Así mismo, en este estudio, se realizó la caracterización química y morfológica de los TSP, como las relaciones de diagnóstico de HAPs para investigar sus posibles fuentes de emisión.

En la Tabla 11 se muestran los porcentajes atómicos de los elementos más abundantes hallados en la superficie del material PST correspondientes a cada uno de los sitios de muestreo durante las dos épocas del año. En la tabla se puede observar que en todas las estaciones de monitoreo el C y O fueron los elementos más abundantes en ambas temporadas. Estos resultados son concordantes con los encontrados por (Guascito *et al.* 2015, Atzeil *et al.* 2014 y Huertas *et al.* 2012), quienes reportaron que el C y el O fueron los elementos mayoritarios encontrados en la superficie del MP atmosférico analizado por XPS.

Durante la época de invierno la concentración más alta de C se registró en la estación Santa Catarina, seguida de San Nicolás y Obispado. Un comportamiento similar se registró en muestras colectadas durante el invierno 2016 en los mismos sitios de estudio (González *et al.*, 2018). Diversos reportes en la literatura señalan que las emisiones ricas en C provenientes de la quema de combustibles asociados al tráfico vehicular y a la actividad industrial contribuyen a las altas concentraciones de este elemento en la atmósfera (Duarte, 2010; Shia *et al.*, 2003). En primavera se registró el mayor porcentaje de C en el área del Obispado, la cual es una zona que presenta un intenso tráfico vehicular. Por el contrario, la estación que en promedio presentó la menor proporción de carbono superficial en las dos épocas del año fue Higuera, lo cual era de esperarse, ya que es un área rural de bajo tráfico vehicular y baja actividad industrial.

En la Figura 8 A, B y C se muestran, a manera de ejemplo, los espectros fotoelectrónicos de alta resolución en la región del C_{1s} (281 - 291 eV), S_{2p} (164 - 180 eV) y N_{1s} (395 - 410 eV). En relación a la señal del carbono, en todas las muestras analizadas se observó que la señal del C_{1s} tiene una forma extendida y asimétrica, esto se debe a la presencia de múltiples contribuciones a dicha señal. Las deconvoluciones realizadas evidencian la contribución de ocho grupos: carburos (283.3 eV), carbono elemental (284.1 eV), aromáticos (C=C, 284.7 eV), alifáticos (C-C, 285.5 eV), éter/alcohol (C-O, 286.8 eV), carbonilo (C=O, 288.1 eV), carboxilo (O-C=O, 288.8 eV), carbonatos (289.8 eV). Estas asignaciones han sido bien estudiadas y reportadas en la literatura (Atzei *et al.* 2014, Chethan *et al.* 2013, González *et al.* 2016).

En la Tabla 12 se reportan los porcentajes de área de cada contribuyente a la señal del C_{1s} en el material particulado colectado en los distintos sitios de estudio para cada temporada. En dicha tabla se observa que los hidrocarburos aromáticos, en promedio, son los contribuyentes principales a la señal del carbono, seguido de los alifáticos y éter/alcohol. Durante la época de invierno en la zona de San Nicolás se registró el mayor porcentaje de hidrocarburos aromáticos, seguida de Santa Catarina y Obispado, mientras que, en primavera, Santa Catarina fue la estación que presentó el mayor porcentaje de dichos compuestos.

Por otra parte, es interesante observar que el estudio de la señal del carbono por la técnica XPS evidencia que la mayor contribución a la señal de este elemento proviene de compuestos orgánicos y los que menos contribuyen son de naturaleza inorgánica tales como carbonatos y carburos; estos últimos han sido ampliamente usados como filtros en los motores diésel y se han identificado en el particulado atmosférico de diversas ciudades del mundo (Hutton and William 2000, Querol *et al.* 2012). El alto porcentaje de compuestos orgánicos detectados se puede asociar a las emisiones provenientes de los vehículos que utilizan gasolina y diésel como combustible y a las que se generan en procesos industriales que ocurren en las cercanías de estas estaciones (industrias que procesan asfáltenos y otras que utilizan combustibles diésel y combustóleo en sus procesos operativos).

En relación al N_{1s} en la Figura 8B se observa la contribución de tres grupos a la señal global, los cuales se presentan aproximadamente a energías de enlace de 399.8 eV, 402.8 eV y 406 eV. Las señales a 399.8 eV y 402.9 eV pueden ser relacionadas a los grupos amida/pirrólicos y nitritos, respectivamente (Guascito *et al.* 2015, Atzeil *et al.* 2014). Por otra parte, la señal que se aprecia a 406 eV comúnmente es asociada al grupo nitrato, no obstante, es posible que los nitro-compuestos puedan estar contribuyendo a generar dicha señal, ya que de acuerdo a lo reportado en la literatura estos compuestos nitrogenados aparecen a una energía de enlace de 406.2 eV (Anothumakkool *et al.*, 2017). Lo anterior podría ser de gran relevancia desde el punto de vista de efectos a la salud, debido a que algunos nitro-compuestos, como los nitro-HAPs, son considerados altamente tóxicos y han sido reportados como agentes cancerígenos y mutagénicos de acción directa (EHC 2003, IARC 2012, Taga 2005).

Las fuentes de emisión de los nitro-HAPs pueden ser de origen secundario provenientes de las reacciones entre los HAPs con agentes atmosféricos oxidantes como OH, NO_3 y O_3 . En este sentido, como se discutió en el apartado anterior, las concentraciones de los HAPs registradas en el AMM fueron significativamente altas en invierno, por lo cual, es posible que parte de estos compuestos puedan oxidarse por reacciones secundarias originando los nitro-HAPs. Como se puede apreciar en la Tabla 13, la contribución que predomina en la señal del nitrógeno en todos los sitios de muestreo y en las distintas

épocas corresponde a los grupos amida/pirrólicos seguidos del nitrato/nitro-compuestos y de los grupos nitrito. La mayor contribución de los grupos amida/pirrólico a la señal del N_{1s} posiblemente pueda estar asociada al uso de combustibles fósiles, ya que estos contienen cantidades significativas de compuestos pirrólicos, como las porfirinas.

También se llevó a cabo la caracterización de la señal del azufre en la superficie del MP aplicando la técnica XPS. En la Figura 8c se observan dos componentes que contribuyen a la señal de este elemento, uno a 168.3 eV y otro a 172.5 eV asociados al ion sulfato y azufre de naturaleza orgánica, respectivamente. Los resultados que se muestran en la Tabla 13 evidencian que en la superficie del MP el azufre orgánico predomina sobre el proveniente del sulfato.

En la Figura 8 D y E se muestran micrografías de partículas ricas en carbono. La forma que predominó fueron las esféricas y esferoidales con superficie lisa, debido a su morfología y composición se pueden relacionar con partículas de carbono negro. En años recientes se ha reportado que algunos de los compuestos más comunes contenidos en las partículas de carbono negro son los HAPs y los nitro-HAPs. Estas partículas son de gran interés debido a que pueden alcanzar tamaños muy pequeños, lo cual facilita su ingreso al sistema respiratorio, ocasionando efectos muy negativos en la salud de los seres humanos (Pope *et al.* 2002, Dockery *et al.* 1996). En estudios realizados por (Peng *et al.*, 2009) se reporta que el carbono elemental presente en las partículas finas ocasiona incrementos en las admisiones hospitalarias por problemas cardiovasculares, mientras que la presencia de carbono orgánico lo aumenta por problemas respiratorios.

En relación a las posibles fuentes, las partículas de carbono con este tipo de morfología (esféricas y esferoidales) han sido asociadas, por diversos investigadores a nivel mundial, a fuentes de tipo antropogénicas, específicamente a las emisiones provenientes de la combustión de diésel y la gasolina, puesto que han sido detectadas en sitios de alto tráfico vehicular en Beijing, Shangai, Barcelona y Querétaro, entre otros (Shi *et al.* 2003, Yue *et al.* 2006, Aragon Piña 2011). Tomando en cuenta lo anterior es posible que las partículas de esas características encontradas en esta investigación provengan de las fuentes antropogénicas antes mencionadas.

Por otra parte, en la Figura 8E, se muestra otro tipo de partícula de carbono hallada en las TSP del AMM, la cual posee una morfología irregular. Los elementos mayoritarios en la composición de esta partícula fueron C, O y a niveles traza se encontraron P, Si, S, Na, K, Mg y Cl. Partículas con morfología y composición similar han sido relacionadas con la quema de carbono y biomasa (Shan *et al.*, 2018).

De la Tabla 14 es posible concluir que las fuentes más importantes de los HAPs (tanto en invierno como en primavera) son el tráfico vehicular, los hornos industriales y la quema de carbón o madera, probablemente debido al hecho de que, en el AMM, la carne asada es común. Sin embargo, se puede observar que CJ, a pesar de ser una ciudad con actividad petroquímica, mostró índices de diagnóstico que no apuntan a la actividad petroquímica como la fuente principal. Esto se puede explicar considerando que el sitio de muestreo estaba ubicado a 5.44 km al sureste de la refinería de petróleo y que la dirección predominante del viento es el sureste. Sin embargo, estas relaciones deben usarse con precaución porque los perfiles de los HAPs pueden alterarse a través de reacciones químicas con otros contaminantes atmosféricos o factores ambientales (Oliveira *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2007). Similar a nuestros resultados (Mancilla *et al.*, 2016) informaron que las principales fuentes de emisión de los HAPs en el OB fueron la quema de gasolina, diesel y carbón; de igual manera (Montaño *et al.*, 2017) concluyen que los HAPs presentes en Cadereyta Jiménez eran de fuentes mixtas, asociados a gasolina proveniente del tráfico de vehículos, así como con la industria.

El 1.6% de la población infantil del AMM mostró niveles superiores al 0.76 μmol 1-OHP/mol de creatinina, que es el segundo nivel de la Guía de Benchmark, el cual es para individuos adultos fumadores. Comparando nuestros resultados con otros estudios realizados en este país. Los resultados son similares a los obtenidos por Montaño *et al.*, 2016 en un sitio con actividad petroquímica, ellos obtuvieron valores de 0.037-0.78 μmol 1-OHP/mol de creatinina; también fueron similares a otro estudio realizado en San Luís Potosí en un sitio urbano ellos obtuvieron valores de 0.02-0.86 μmol 1-OHP/mol de creatinina

Capítulo 7. CONCLUSIONES

1.- De manera general, la concentración total de los HAPs en las zonas urbanas y rurales del estado de Nuevo León fue más altas en invierno que en primavera, lo cual era de esperarse por la intensificación de eventos de inversiones térmicas en esta época del año, siendo las áreas de Santa Catarina y Obispio las que presentaron mayores concentraciones, por ser los sitios mas industrializados y transitados se concluye que los HAPs son provenientes de fuentes antropogénicas.

2.- Los HAPs más abundantes fueron los de alto peso molecular en ambos periodos de estudio en los sitios urbanos. Para la estimación de las posibles fuentes de emisión de los HAPs se emplearon los radios diagnósticos y se encontró que los HAPs cuantificados estaban asociados a la quema de combustibles, como la gasolina y el diésel, así como a las emisiones provenientes de procesos industriales.

3.- El análisis superficial de las partículas evidenció que los hidrocarburos aromáticos policíclicos son los componentes principales en ambas temporadas de muestreo y los estudios morfológicos revelaron, en mayor proporción, la presencia de partículas ricas en carbono con forma irregular, que de acuerdo referencias bibliográficas (Aragon-Piña A. 2011), se asocian a fuentes antropogénicas.

4.- Los datos obtenidos en la prueba U de Mann-Whitney indicaron que no existía diferencia significativa en la concentración de 1-Hidroxipireno entre los sitios urbanos y el sitio rural.

5.- Así mismo, se concluye que el 1-Hidroxipireno no es un marcador ideal para la exposición a los HAPs encontrados en los sitios urbanos de esta investigación, ya que éste es el metabolito del pireno, un HAP de bajo peso molecular, mientras que los HAPs encontrados en altas concentraciones, en su mayoría son de alto peso molecular. Por lo cual se recomienda considerar para siguientes estudios metabolitos como: 1-hidroxinaftaleno, 3-hidroxifluoreno, 9-hidroxifluoreno, 2-hidroxifenantreno, 3-hidroxifenantreno, 4-hidroxifenantreno, que provienen de HAPs de alto peso molecular.

Capítulo 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albuquerque, M., Coutinho, M., Borrego, C., 2016. Long-term monitoring and seasonal analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) measured over a decade in the ambient air of Porto, Portugal. *Science of the Total Environment* 543, 439–448.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.064>
- Aldabe, J., Elustondo, D., Santamaría, C., Lasheras, E., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., Santamaría, J.M., 2011. Chemical characterisation and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmospheric Research* 102, 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.07.003>
- Amador, O., Villalobos, R., Agapito, M.C., Munive, Z., Hernández, L., Sánchez, M., Gómez, S., Bravo, J.L., Guzmán, J., 2009. Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of México City: Seasonal behavior and human exposure. *Atmospheric Environment* 44, 122–130.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.012>
- Amodio, M., Caselli, M., de Gennaro, G., Tutino, M., 2009. Particulate PAHs in two urban areas of Southern Italy: Impact of the sources, meteorological and background conditions on air quality. *Environmental Research* 109, 812–820.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2009.07.011>
- Aragón-Piña, A. (2011). ¿Cómo son las partículas atmosféricas antropogénicas y cuál es su relación con los diversos tipos de fuentes contaminantes? Groppe Libros, ISBN Libro electrónico 978-1-4633-0203-0.
- ATSDR, 1996. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)-ToxFAQs 1–2.
- Boström, C.-E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernstöm, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Törnqvist, M., Victorin, K., Westerholm, R., 2002. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspectives* 110, 451–488. <https://doi.org/10.1289/ehp.110-1241197>
- Bruno, P., Caselli, M., de Gennaro, G., Tutino, M., 2007. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter collected with low volume samplers. *Talanta* 72, 1357–1361. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.01.043>
- CAI, 2012. La Calidad del Aire en América Latina: Una Visión Panorámica.
[https://doi.org/10.1016/0950-7051\(93\)90017-N](https://doi.org/10.1016/0950-7051(93)90017-N)

- Cazier, F., Genevray, P., Dewaele, D., Nouali, H., Verdin, A., Ledoux, F., Hachimi, A., Courcot, L., Billet, S., Bouhsina, S., Shirali, P., Garçon, G., Courcot, D., 2016. Characterisation and seasonal variations of particles in the atmosphere of rural, urban and industrial areas: Organic compounds. *Journal of Environmental Sciences (China)* 44, 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.014>
- Chen, Y.T., Huang, Y.K., Luvsan, M.E., Gombojav, E., Ochir, C., Bulgan, J., Chan, C.C., 2015. The influence of season and living environment on children's urinary 1-hydroxypyrene levels in Ulaanbaatar, Mongolia. *Environmental Research* 137, 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.11.022>
- Englert, N., 2004. Fine particles and human health--a review of epidemiological studies. *Toxicology Letters* 149, 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2003.12.035>
- González, J.A., 2014. Universidad Autónoma de Nuevo León Facultad de Medicina.
- González, L.T., Longoria-Rodríguez, F.E., Sánchez-Domínguez, M., Leyva-Porras, C., Acuña-Askar, K., Kharissov, B.I., Arizpe-Zapata, A., Alfaro-Barbosa, J.M., 2018. Seasonal variation and chemical composition of particulate matter: A study by XPS, ICP-AES and sequential microanalysis using Raman with SEM/EDS. *Journal of Environmental Sciences* 74, 32–49. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.02.002>
- González, L.T., Longoria Rodríguez, F.E., Sánchez-Domínguez, M., Cavazos, A., Leyva-Porras, C., Silva-Vidaurre, L.G., Askar, K.A., Kharissov, B.I., Villarreal Chiu, J.F., Alfaro Barbosa, J.M., 2017. Determination of trace metals in TSP and PM2.5 materials collected in the Metropolitan Area of Monterrey, Mexico: A characterization study by XPS, ICP-AES and SEM-EDS. *Atmospheric Research* 196, 8–22. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.05.009>
- González, L.T., Rodríguez, F.E.L., Sánchez-Domínguez, M., Leyva-Porras, C., Silva-Vidaurre, L.G., Acuña-Askar, K., Kharisov, B.I., Villarreal Chiu, J.F., Alfaro Barbosa, J.M., 2016. Chemical and morphological characterization of TSP and PM2.5 by SEM-EDS, XPS and XRD collected in the metropolitan area of Monterrey, Mexico. *Atmospheric Environment* 143, 249–260. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.053>
- González, O., 2009. UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN FACULTAD DE MEDICINA Subdirección de Posgrado.
- González, O., Badillo, C.T., Kahl, J.D.W., Ramírez, E., Balderas, I., 2011. Temporal Analysis of PM10 in Metropolitan Monterrey, México. *Journal of the Air and Waste Management Association* 61, 573–579. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.61.5.573>
- IAMAT, 2016. Mexico General Health Risks: Air Pollution.
- IARC, 2012. Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Chemical Agents and Related Occupations. Lyon (FR): International Agency for Research on Cancer.

- IARC, 2011. Bitumens and Bitumen emissions, and some N-and S-Heterocyclic Polycyclic aromatic Hydrocarbons volume 103 iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans 103.
- IARC, 2010. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. <https://doi.org/10.1136/jcp.48.7.691-a>
- INAFED, 2018. Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal [WWW Document]. URL <https://www.gob.mx/inafed>
- INECC, 2017. Informe Nacional de la Calidad del Aire 2016, México, Coordinación General de Contaminación y Salud Ambiental, Dirección de Investigación sobre la Calidad del Aire y los Contaminantes Climáticos.
- INEGI, 2017. Instituto Nacional de Estadística y Geografía Anuario Estadístico y Geográfico de Campeche 2017 399. <https://doi.org/10.7283/T5MW2F2D>
- Jongeneelen, F.J., 2014. A guidance value of 1-hydroxypyrene in urine in view of acceptable occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Toxicology Letters* 231, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2014.05.001>
- Jongeneelen, F.J., 2001. Benchmark Guideline for Urinary 1-Hydroxypyrene as Biomarker of Occupational Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 45, 3–13.
- Kielhorn, J., Wahnschaffe, U., Mangelsdorf, I., 2003. Environmental Health Criteria 229: Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Health Criteria*.
- Kuusimäki, L., Peltonen, Y., Mutanen, P., Peltonen, K., Savela, K., 2004. Urinary hydroxy-metabolites of naphthalene, phenanthrene and pyrene as markers of exposure to diesel exhaust 23–30. <https://doi.org/10.1007/s00420-003-0477-y>
- Mancilla, Y., Herckes, P., Fraser, M.P., Mendoza, A., 2015. Secondary organic aerosol contributions to PM_{2.5} in Monterrey, Mexico: Temporal and seasonal variation. *Atmospheric Research* 153, 348–359. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.09.009>
- Mancilla, Y., Mendoza, A., Fraser, M.P., Herckes, P., 2016. Organic composition and source apportionment of fine aerosol at Monterrey, Mexico, based on organic markers. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 953–970. <https://doi.org/10.5194/acp-16-953-2016>
- Marr, C., Dzepina, K., Jimenez, J.L., Reisen, F., Bethel, H.L., Arey, J., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Molina, L.T., Molina, M.J., 2006. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 1733–1745. <https://doi.org/10.5194/acp-6-1733-2006>
- Martínez, R.I., Pérez, I.N., Batres, L.E., Flore, R., Díaz, F., 2012. Assessment of DDT, DDE, and 1-hydroxypyrene levels in blood and urine samples in children from Chiapas Mexico.

- Environmental Science and Pollution Research 19, 2658–2666.
<https://doi.org/10.1007/s11356-012-0758-7>
- Miller J.N. and J. C. Miller, 2010. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Sixth Edition. Pearson Education Limited.
- Misaki, K., Matsui, S., Matsuda, T., 2007. Metabolic enzyme induction by HepG2 cells exposed to oxygenated and nonoxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons. Chemical Research in Toxicology 20, 277–283. <https://doi.org/10.1021/tx060197u>
- Montaño, T., Garza, L., Badillo, C., Garza, H., 2017. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient particulate matter PM_{2.5} and 1-hydroxypyrene in children from an area near an oil refinery in Northeast Mexico. Human and Ecological Risk Assessment 23, 125–140. <https://doi.org/10.1080/10807039.2016.1229118>
- Moorthy, B., Chu, C., Carlin, D.J., 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons: From metabolism to lung cancer. Toxicological Sciences 145, 5–15. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfv040>
- Mugica-Alvarez, V., Santiago-de la Rosa, N., Figueroa-Lara, J., Flores-Rodríguez, J., Torres-Rodríguez, M., Magaña-Reyes, M., 2015. Emissions of PAHs derived from sugarcane burning and processing in Chiapas and Morelos México. Science of the Total Environment 527–528, 474–482. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.089>
- Mugica, V., Hernández, S., Torres, M., García, R., 2010. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure levels in Mexico City. Journal of the Air and Waste Management Association 60, 548–555. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.5.548>
- Murillo, M., Barradas, A., Arias, M., Saldarriaga, H., 2018. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Associated with PM_{2.5} in Guadalajara, Mexico: Environmental Levels, Health Risks and Possible Sources. Environments 5, 62. <https://doi.org/10.3390/environments5050062>
- Oliveira, R.L., Varandas, L., Arbilla, G., 2014. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in the vicinity of a petrochemical complex located in a densely populated area of the Rio de Janeiro, Brazil. Atmospheric Pollution Research 5, 87–95. <https://doi.org/10.5094/APR.2014.011>
- Perera, F., Tang, W.Y., Herbstman, J., Tang, D., Levin, L., Miller, R., Ho, S.M., 2009. Relation of DNA methylation of 5'-CpG island of ACSL3 to transplacental exposure to airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and childhood asthma. PLoS ONE 4. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0004488>
- Phalen, R.F., Phalen., R.N., 2013. Introduction to Air Pollution Science: A Public Health Perspective, Jones & Bartlett Learning, LLC.
- PNUMA, 2010. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Pnuma Anuario avances y progresos científicos en nuestro cambiante medio ambiente.

- Pope III, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to fine Particulate Air Pollution. *Journal of the American Medical Association* 287, 1132–1141.
- Querol, X., Moreno, T., Karanasiou, A., Reche, C., Alastuey, A., Viana, M., Font, O., Gil, J., De Miguel, E., Capdevila, M., 2012. Variability of levels and composition of PM10 and PM2.5 in the Barcelona metro system. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 5055–5076. <https://doi.org/10.5194/acp-12-5055-2012>
- Rajput, N., Pyari, A., Saini, M., Kumari, K., Lakhani, A., 2010. Assessment of PAH toxicity and mutagenicity in emissions from coal and biofuel combustion. *J Environ Sci Eng.* 52(3), 185–92.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., Herbarth, O., Ronco, A., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science of the Total Environment* 348, 199–210. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.050>
- Saldarriaga-Noreña, H., López-Márquez, R., Murillo-Tovar, M., Hernández-Mena, L., Ospina-Noreña, E., Sánchez-Salinas, E., Waliszewski, S., Montiel-Palma, S., 2015. Analysis of PAHs associated with particulate matter PM2.5 in two places at the City of Cuernavaca, Morelos, México. *Atmosphere* 6, 1259–1270. <https://doi.org/10.3390/atmos6091259>
- Sánchez-Soberón, F., van Drooge, B.L., Rovira, J., Grimalt, J.O., Nadal, M., Domingo, J.L., Schuhmacher, M., 2016. Size-distribution of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic source markers in the surroundings of a cement plant powered with alternative fuels. *Science of the Total Environment* 550, 1057–1064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.059>
- Sánchez, M., Pelallo, N., Díaz, F., Rothenberg, S.J., Hernández, L., Faugeron, S., Oropeza, L.F., Guaderrama, M., Quintanilla, B., 2012. Environmental polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and DNA damage in Mexican children. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 742, 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2011.12.006>
- Shabbaj, I.I., Alghamdi, M.A., Khoder, M.I., 2018. Street dust—bound polycyclic aromatic hydrocarbons in a Saudi coastal city: Status, profile, sources, and human health risk assessment. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15. <https://doi.org/10.3390/ijerph15112397>
- Shan, L., Kong, M., Bennet, T.D., Sarroza, A.C., Eastwick, C., Sun, D., Lu, G., Yan, Y., Liu, H., 2018. Studies on combustion behaviours of single biomass particles using a visualization

- method. *Biomass and Bioenergy* 109, 54–60.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.008>
- Shi, Z., Shao, L., Jones, T.P., Whittaker, A.G., Lu, S., Bérubé, K.A., He, T., Richards, R.J., 2003. Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001. *Atmospheric Environment* 37, 4097–4108.
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00531-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00531-4)
- SSA, 2003. Norma Oficial Mexicana Nom-035-Semarnat-1993 Que Establece Los Métodos De Medición Para Determinar La Concentración De Partículas Suspendidas Totales En El Aire Ambiente Y El Procedimiento Para La Calibración De Los Equipos De Medición. Última reforma publicada DOF 23-06-2006 68, Pp.40.
- SSA, 1993. Norma Oficial Mexicana Nom-025-Ssa1-1993. *Diario Oficial de la Federación* 55–64.
- Taga, R., Tang, N., Hattori, T., Tamura, K., Sakai, S., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., 2005. Direct-acting mutagenicity of extracts of coal burning-derived particulates and contribution of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 581, 91–95. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2004.11.013>
- Tham, Y.W.F., Takeda, K., Sakugawa, H., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations. *Atmospheric Research* 88, 224–233.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.10.015>
- Thang, P.Q., Kim, S.J., Lee, S.J., Ye, J., Seo, Y.K., Baek, S.O., Choi, S.D., 2019. Seasonal characteristics of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a petrochemical and oil refinery industrial area on the west coast of South Korea. *Atmospheric Environment* 198, 398–406. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.008>
- US EPA, 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Compendium Method TO-13A: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OH 45268.
- Wang, W., Huang, M. Juan, Chan, C.Y., Cheung, K.C., Wong, M.H., 2013. Risk assessment of non-dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) via house PM_{2.5}, TSP and dust and the implications from human hair. *Atmospheric Environment* 73, 204–213.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.007>
- Wang, W., Simonich, S., Giri, B., Chang, Y., Zhang, Y., Jia, Y., Tao, S., Wang, R., Wang, B., Li, W., Cao, J., Lu, X., 2011. Atmospheric concentrations and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote, rural village and urban areas of Beijing-Tianjin region, North China. *Science of the Total Environment* 409, 2942–2950.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.021>

- Wang, Y., Zhang, W., Dong, Y., 2005. Quantification of several monohydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection 804–809. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0066-x>
- WHO, 2018. Burden of disease of household air pollution for 2016.
- WHO, 2012. Burden of disease from Ambient Air Pollution for 2012 - Description of method 2012–2014.
- Wilhelm, M., Hardt, J., Schulz, C., Angerer, J., 2008. New reference value and the background exposure for the PAH metabolites 1-hydroxypyrene and 1- and 2-naphthol in urine of the general population in Germany: Basis for validation of human biomonitoring data in environmental medicine. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 211, 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2007.09.002>
- Wu, S.P., Tao, S., Zhang, Z.H., Lan, T., Zuo, Q., 2007. Characterization of TSP-bound n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons at rural and urban sites of Tianjin, China. *Environmental Pollution* 147, 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.08.020>
- Xue, W., Warshawsky, D., 2005. Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review. *Toxicology and Applied Pharmacology* 206, 73–93. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2004.11.006>
- Yue, W., Li, X., Liu, J., Li, Y., Yu, X., Deng, B., Wan, T., Zhang, G., Huang, Y., He, W., Hua, W., Shao, L., Li, W., Yang, S., 2006. Characterization of PM_{2.5} in the ambient air of Shanghai city by analyzing individual particles. *Science of the Total Environment* 368, 916–925. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.03.043>